



**Luis Francisco T. F. dos Santos Beato**

Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica

**Preparação de catalisadores óxidos metálicos de Sb-V-O. Estudo cinético da desidrogenação oxidativa do propano.**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Doutora Maria Olga Guerrero Perez,  
E. T. S. de Ingeniería Industrial, UMA  
Co-orientador: Doutora Inês Morgado Matos,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL

Júri: Prof. Doutor José Rodríguez Mirasol

Presidente: Prof. Doutor(a) Isabel Figueiredo Fonseca  
Arguente(s): Prof. Doutor(a) Ângela Martins Nunes



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2013**



*Preparação de catalisadores óxidos metálicos de Sb-V-O – Estudo cinético da desidrogenação oxidativa do propano*, © Copyright, Luis Francisco Tavares Fonseca dos Santos Beato, FCT/UNL.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



# AGRADECIMENTOS

Com esta dissertação de mestrado, concluo os meus estudos em Engenharia Química e Bioquímica e finaliza-se uma etapa muito importante na minha vida. É difícil enumerar todas aquelas que, de uma maneira ou outra, contribuíram para que este dia chegasse. Contudo, não posso deixar de mencionar:

Em primeiro lugar, a minha família, por me dar a oportunidade de realizar este curso, pela sua paciência e apoio nos bons e maus momentos.

Os meus amigos, por estarem sempre do meu lado e por toda a força que me deram durante todos estes anos.

A minha co-orientadora, Professora Doutora Isabel Fonseca, pela sua disponibilidade imediata e por solucionar qualquer problema.

A minha orientadora Professora Doutora Olga Guerrero-Pérez, à Maria José Valero e a todo o grupo de catálise do departamento de Engenharia Química da Universidad de Málaga, pelo excelente apoio que me deram. Sem eles era impossível a realização deste trabalho.

Os meus companheiros de laboratório, Pedro, Filipa, Luis e Marilúcia, por tornarem os dias de laboratório mais curtos e estarem sempre dispostos a ajudar quando necessário.

Por último, à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, por proporcionar esta experiência única e memorável que é o Erasmus.



## RESUMO

O trabalho experimental com o título “***Preparação de catalisadores óxidos metálicos de Sb-V-O. Estudo cinético da desidrogenação oxidativa do propano.***” foi realizado no âmbito da tese de mestrado em engenharia química e bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL, com parceria com o Departamento de Ingeniería Química da Universidad de Málaga.

O principal objectivo do presente trabalho centra-se na obtenção de novos materiais catalíticos, com elevada área superficial, baseados em óxidos mistos de vanádio, antimónio e fósforo, utilizando esferas de celulose como template. Estes catalisadores apresentam boas propriedades catalíticas em reacções de desidrogenação oxidativa de alcanos leves, podendo possuir, até, selectividades mais elevadas para o alceno desejado.

No presente trabalho estudou-se a desidrogenação oxidativa do propano, para a obtenção de propileno. Os processos actualmente implementados na indústria para produção desta olefina apresentam várias desvantagens, por exigirem condições de operação extremas. Esta nova via representa uma boa alternativa, por ser energeticamente mais eficiente, mais económica e amiga do meio ambiente.

A preparação do material catalítico envolveu distintas etapas, desde a preparação do suporte, à impregnação dos óxidos mistos metálicos. De forma sucinta, o suporte carbonoso foi preparado por activação química, com ácido fosfórico, através de uma síntese hidrotermal, resultando um material carbonoso com morfologia esférica. Depositou-se a fase activa (vanádio e antimónio) na superfície das esferas. Por fim, eliminou-se o carbono existente através de uma calcinação, de modo a obter partículas esféricas dos óxidos puros. Foram obtidos dois tipos de catalisadores, com razões molares de antimónio e vanádio, de 1 e 2.

Os materiais obtidos nas diferentes etapas de preparação foram devidamente caracterizados, com intuito de conhecer as suas propriedades e otimizar as suas condições de preparação.

Para finalizar, procedeu-se ao estudo cinético dos catalisadores calcinados, na desidrogenação oxidativa do propano. Utilizou-se o equipamento MICROACTIVITY-REFERENCE como instalação laboratorial. Recorreu-se a um equipamento de cromatografia gasosa, para a separação dos produtos obtidos na reacção. Foi possível analisar e quantificar os produtos de forma contínua, através de um software adequado.

**Palavras-chave:** óxidos mistos, carvão activado, template, esferas e desidrogenação oxidativa.





## ABSTRACT

The experimental work with the title of “**Synthesis of structured Sb-V-O catalytic materials. Kinetic study on the oxidative dehydrogenation of propane**” was performed within the scope of the Master’s Degree in Chemical and Biochemical Engineering thesis in Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, in partnership with Departamento de Ingeniería Química da Universidad de Málaga.

The main goal of this work was focused on the achievement of new catalytic materials, with high surface area and spherical morphology, based on mixed vanadium, antimony and phosphorus oxides, with cellulose as spherical template. These catalysts present good catalytic properties in light-alkane oxidative dehydrogenation reactions, which might also lead to a higher selectivity to the desired alkene.

In this work, the oxidative dehydrogenation of propane with the intent of obtaining propylene was studied. The processes mainly implemented nowadays in the industry with the intention of producing this olefin may present several drawbacks, as they demand extreme operational conditions. This new route presents a valid alternative, as it is energetically more efficient as well as eco-friendly.

The preparation of the catalytic material involved two distinct phases, from the preparation of the template to the impregnation of the mixed metallic oxides. In short, the carbonaceous support was prepared by chemical activation in the presence of phosphoric acid, through a hydrothermal synthesis for aftermost deposition of the active phase (vanadium and antimony) over the surface. Lastly, the elimination of the existing carbon occurred through a calcination operation, to obtain spherical particles of pure oxides. Two types of catalysts were obtained with different molar ratios of antimony and vanadium, of 1 and 2.

The materials obtained over the distinct preparation steps were properly characterized with the intention of knowing their properties and optimizing their preparation conditions.

To conclude the experimental work, a kinetic study of both calcinated catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane was made. The MICROACTIVITY-REFERENCE equipment was used as simulation equipment. Gaseous chromatography equipment was used, for the separation of the products obtained in the reaction. It was possible to analyse and quantify the products in a continuous way, through the use of appropriate software.

**Keywords:** Mixed oxides, activated carbon, template, spheres and oxidative dehydrogenation.



# ÍNDICE DE CONTEÚDOS

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Catálise.....	1
1.1.1. Divisões da Catálise .....	3
1.1.2. Catálise Heterogénea .....	4
1.1.3. Tipos de Catalisadores Sólidos .....	5
1.1.4. Desactivação nos Catalisadores.....	5
1.2. Carvão Activado.....	6
1.2.1. Definição e Propriedades .....	6
1.2.2. Carvão Activado Proveniente de Resíduos de Biomassa .....	7
1.2.3. Técnicas de Preparação de Carvão Activado .....	8
1.3. Nanopartículas e as suas aplicações em catálise .....	9
1.4. A Desidrogenação Oxidativa do Propano .....	10
1.5. Técnicas de Caracterização Utilizadas .....	12
1.5.1. Estrutura Porosa .....	12
1.5.1.1. Isotérmica de Adsorção-Dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K.....	13
1.5.1.2. Isotérmica de Adsorção de CO <sub>2</sub> a 273 K.....	17
1.5.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de raios X (XPS) .....	18
1.5.3. Difracção de raios X (XRD) .....	19
1.5.4. Resistência à Oxidação .....	20
1.5.4.1. Termogravimetria.....	20
1.5.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	20
1.5.5. Determinação da Acidez.....	21
1.5.5.1. Termodessorção a Temperatura Programada (TPD) de CO e CO <sub>2</sub> .....	22
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	25
2.1. Preparação dos Catalisadores .....	25
2.1.1 Reagentes e Gases.....	25
2.1.2 Carbonização Hidrotermal (HTC) .....	26
2.1.3 Secagem .....	27
2.1.4 Carbonização ou Activação .....	27
2.1.5 Lavagem e Secagem.....	28
2.1.6 Deposição da Fase Activa .....	29
2.1.7 Calcinação .....	30
2.2 Nomenclatura Utilizada e Resumo da Metodologia.....	30
2.3. Técnicas de Caracterização Utilizadas .....	31

2.3.1. Estrutura Porosa .....	31
2.3.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de raios X (XPS) .....	32
2.3.3. Difraccção de raios X (XRD) .....	32
2.3.4. Termogravimetria .....	32
2.3.5. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	34
2.3.6. Termodesorção a Temperatura Programada (TPD) de CO e CO <sub>2</sub> .....	34
2.3.7. Desidrogenação Oxidativa do Propano .....	34
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
3.1. Preparação do Suporte Catalítico .....	39
3.1.1. Rendimento da Carbonização/Activação .....	39
3.1.2. Rendimento da Calcinação.....	40
3.2. Caracterização das Amostras .....	41
3.2.1. Estrutura Porosa .....	41
3.2.2. Química Superficial .....	45
3.2.2.1. Espectroscopia Fotoelectrónica de raios X (XPS) .....	45
3.2.2.2. Difraccção de raios X (XRD) .....	50
3.2.3. Resistência à Oxidação .....	52
3.2.4. Morfologia Superficial .....	54
3.2.4.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) .....	54
3.2.5. Termodesorção a Temperatura Programada (TPD) de CO e CO <sub>2</sub> .....	57
3.2.6. Desidrogenação Oxidativa do Propano .....	60
4. CONCLUSÃO.....	65
4.1. Propostas futuras.....	66
5. BIBLIOGRAFIA .....	67
6. ANEXOS .....	69
6.1. Preparação dos Catalisadores .....	69
6.2. Desidrogenação Oxidativa do Propano .....	71

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Evolução energética de uma reacção com e sem catalisador.....	2
<b>Figura 2</b> – Diferentes métodos de preparação de carvões activados.....	8
<b>Figura 3</b> – Mecanismo reaccional das espécies propil.....	11
<b>Figura 7</b> – Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção .....	14
<b>Figura 8</b> – Tipos de curvas-t.....	17
<b>Figura 4</b> – Esquema do equipamento utilizado na Carbonização .....	28
<b>Figura 5</b> – Equipamento utilizado na lavagem do carvão.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Figura 6</b> – Atribuição da nomenclatura .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Figura 9</b> – Esquema do equipamento utilizado na análise termogravimétrica.....	33
<b>Figura 10</b> – Esquema do equipamento utilizado na reacção de desidrogenação oxidativa do propano.....	35
<b>Figura 11</b> – Isotérmica de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da amostra C2500 .....	42
<b>Figura 12</b> - Isotérmica de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras 1Sb1VC e 1Sb1V .....	43
<b>Figura 13</b> - Isotérmica de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras 2Sb1VC e 2Sb1V .....	44
<b>Figura 14</b> – Espectro XPS da região P(2p) da amostra C2500.....	47
<b>Figura 15</b> – Deconvolução da região P(2p) para a amostra C2500.....	47
<b>Figura 16</b> – Deconvolução da região P(2p) para todas as amostras.....	48
<b>Figura 17</b> – Deconvolução da região V(2p) para a amostra 2Sb1V .....	49
<b>Figura 18</b> – Difractograma de raios X para as amostras calcinadas .....	51
<b>Figura 19</b> – Difractograma de raios X para todas as amostras .....	52
<b>Figura 20</b> – Curvas termogravimétricas do suporte C2500 e dos catalisadores suportados	53
<b>Figura 21</b> – Micrografia SEM da amostra C2500 .....	55
<b>Figura 22</b> – Micrografia SEM da amostra 1Sb1VC .....	55
<b>Figura 23</b> – Micrografia SEM da amostra 2Sb1VC .....	56
<b>Figura 24</b> – Micrografia SEM da amostra 1Sb1V .....	56
<b>Figura 25</b> – Micrografia SEM da amostra 2Sb1V .....	57
<b>Figura 26</b> – Curva TPD do CO.....	58
<b>Figura 27</b> – Curva TPD do CO <sub>2</sub> .....	59
<b>Figura 28</b> – Evolução da temperatura durante o aquecimento do reactor na presença de ar, até 500 °C .....	61
<b>Figura 30</b> – Evolução da selectividade dos produtos durante a reacção.....	63
<b>Figura 31</b> – Bomba de digestão ácida .....	69
<b>Figura 32</b> - Estufa J. P. Selecta .....	69
<b>Figura 33</b> – Esquema do Rotavapor utilizado .....	70

<b>Figura 34 – Forno utilizado na Carbonização e Calcinação .....</b>	<b>70</b>
---	-----------

# ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Alguns dos principais exemplos da Catálise Heterogénea .....	4
<b>Tabela 2</b> – Grupos funcionais e as suas temperaturas de decomposição por TPD.....	22
<b>Tabela 3</b> – Quantidades de reagentes introduzidas em cada bomba de digestão ácida .....	27
<b>Tabela 4</b> – Rendimentos obtidos na calcinação das amostras .....	40
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> .....	45
<b>Tabela 6</b> – Percentagens mássicas superficiais das amostras obtidas através da técnica de XPS.....	46
<b>Tabela 7</b> – Distribuição das espécies de vanádio obtida por deconvolução do espectro V(2p) .....	49
<b>Tabela 8</b> – Composição em percentagem de massa das amostras calcinadas obtida por EDS.....	57
<b>Tabela 9</b> – Quantidades libertadas de CO, CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> , no ensaio da TPD.....	59
<b>Tabela 10</b> – Massas iniciais, finais e perda no ensaio da TPD .....	59
<b>Tabela 11</b> – Experiências realizadas no estudo cinético dos catalisadores calcinados .....	60
<b>Tabela 12</b> – Dados de conversão e selectividade da desidrogenação oxidativa do propano, sobre 1Sb1V, entre 500 a 600 °C, com rácio molar de O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> igual a 0,10, fluxo total de 100 ml/min e tempo espacial de 0,12 g <sub>cat</sub> ·s/ml.....	62
<b>Tabela 13</b> - Dados de conversão e selectividade da desidrogenação oxidativa do propano, sobre 2Sb1V, entre 500 a 600 °C, com rácio molar de O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> igual a 0,10, fluxo total de 100 ml/min e tempo espacial de 0,12 g <sub>cat</sub> ·s/ml.....	64
<b>Tabela 14</b> – Dados da conversão e selectividade da Experiência 1 .....	71
<b>Tabela 15</b> – Dados da conversão e selectividade da Experiência 2 .....	71
<b>Tabela 16</b> – Dados da conversão e selectividade da Experiência 3 .....	71
<b>Tabela 17</b> – Dados da conversão e selectividade da Experiência 4 .....	72
<b>Tabela 18</b> – Dados da conversão e selectividade da Experiência 5 .....	72
<b>Tabela 19</b> – Dados da conversão e selectividade da Experiência 6 .....	72
<b>Tabela 20</b> – Dados da conversão e selectividade da Experiência 9 .....	72





# LISTA DE ABREVIATURAS

## NOMENCLATURA

<b><math>A_{\text{BET}}</math></b>	Área de Brunauer-Emmet-Teller ( $\text{m}^2$ )
<b><math>A_{\text{DR}}</math></b>	Área de microporo estreito ( $\text{m}^2$ )
<b><math>A_t</math></b>	Área externa ( $\text{m}^2$ )
<b><math>a_m</math></b>	Área ocupada por uma molécula de adsorvido
<b><math>\text{C}_3\text{H}_6</math></b>	Propileno
<b><math>c</math></b>	Constante relacionada com a energia de adsorção da primeira camada
<b><math>d</math></b>	Distância entre os planos inter-reticulares
<b>TPD</b>	Termodesorção a temperatura programada
<b>EL</b>	Energia de Ligação
<b><math>E_0</math></b>	Energia de adsorção característica ( $\text{J/mol}$ )
<b><math>E_B</math></b>	Energia de ligação
<b><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></b>	Ácido fosfórico
<b>HTC</b>	Carbonização hidrotermal
<b><math>\text{NH}_4\text{VO}_3</math></b>	Metavanadato amónico
<b><math>n_m^a</math></b>	Quantidade requerida para cobrir a superfície, formando uma monocamada
<b><math>n^a</math></b>	Quantidade adsorvida à pressão relativa $p/p_0$ em equilíbrio
<b><math>N_A</math></b>	Número de Avogadro
<b><math>P/P_0</math></b>	Pressão relativa
<b><math>P_0</math></b>	Pressão de saturação do adsorvato
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de varrimento
<b>SiC</b>	Carbeto de Silício
<b><math>S_i</math></b>	Selectividade do composto i
<b><math>\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3</math></b>	Acetato de antimónio (III)
<b>Sb</b>	Antimónio
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>V</b>	Vanádio
<b><math>V_a</math></b>	Volume específico de substância adsorvida
<b><math>V_0</math></b>	Volume total de microporos
<b><math>V_m</math></b>	Volume molar
<b><math>R</math></b>	Constante de gases ideais
<b><math>W/W_0</math></b>	Massa relativa

<b>XPS</b>	Espectroscopia fotoelectrónica de raios X
<b>XRD</b>	Difracção de raios X
<b><math>\beta</math></b>	Coeficiente de afinidade
<b><math>\theta</math></b>	Ângulo de Bragg
<b><math>\sigma</math></b>	Secção eficaz da molécula de adsorbato
<b><math>\lambda</math></b>	Comprimento de onda
<b><math>\chi_{C_3H_8}</math></b>	Conversão de propano

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Catálise

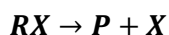
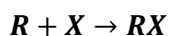
Foi em 1836, que o químico sueco Jacob Berzelius (1779-1848), definiu pela primeira vez o termo “catálise”. Tal termo, foi usado para descrever o efeito de certas substâncias, que pela sua presença eram capazes de iniciar reacções de síntese e decomposição, como o exemplo de fermentos na produção alcoólica. Porém, Berzelius, interpretou erradamente esse efeito, atribuindo-o a uma força catalítica. Mais tarde, em 1895, um cientista alemão, com o nome de Wilhelm Ostwald (1853-1932), reconheceu a natureza cinética do fenómeno de catálise e definiu um catalisador, como uma substância que altera a velocidade de uma reacção química, sem que ele próprio seja consumido. [1] Actualmente, esta é definição correcta e aceite para um catalisador.

Com o passar dos anos, os catalisadores têm vindo a desempenhar um papel económico muito importante no mercado mundial. Descobriram-se novos processos catalíticos, que na actualidade constituem a base da indústria química e petroquímica. Além disso, a grande maioria dos processos químicos são processos catalíticos, podendo mesmo afirmar-se, que mais de 80 % dos produtos obtidos na indústria química mundial, envolvem catalisadores, numa ou outra fase do seu fabrico. A catálise também encontra aplicações noutros sectores, nomeadamente no controlo da poluição ambiental, de que são exemplos o comum conversor catalítico de gases emitidos pelo escape dos veículos automóveis, o processo de redução catalítica selectiva dos óxidos de azoto emitidos por fontes estacionárias e a combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis. Também é importante referir, que quase todas as reacções biológicas são catalizadas por enzimas, o que as torna imprescindíveis para existência da vida.

Na que diz respeito à indústria, os processos químicos têm como objectivo transformar matérias-primas em produtos, através de reacções químicas e processos de separação. Para que um dado processo possa ser implementado à escala industrial, as reacções químicas têm que acontecer o mais rapidamente possível. Por outro lado, é também extremamente importante tentar evitar a formação de outros produtos, indesejáveis no processo em causa. A utilização de catalisadores, não só permite aumentar a velocidade das transformações químicas, como também orientar o processo para a formação do produto desejado, tornando o processo mais selectivo.

De forma esquemática, considerando uma reacção do tipo  $R \rightarrow P$ , com uma determinada velocidade reaccional, em que  $R$  e  $P$ , são produto e reagente respectivamente.

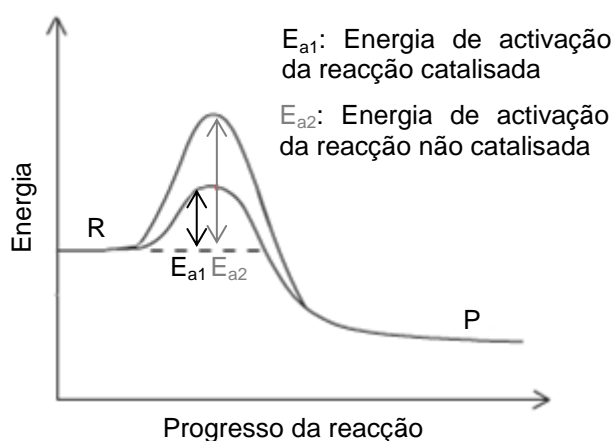
A presença de uma substância  $X$ , pode modificar o mecanismo reaccional, criando uma espécie intermediária  $RX$ , como representa o esquema:



Se a reacção se tornar significativamente mais rápida, é porque a espécie  $X$  é um catalisador.

A reacção catalítica é constituída por uma sequência de etapas elementares que se repetem sem interrupção, nas quais o catalisador participa, sendo regenerado no fim de cada de cada ciclo catalítico. Contudo, o tempo de vida útil de um catalisador é finito, existindo vários mecanismos de desactivação catalítica, que serão abordados mais à frente.

A adição de um catalisador no sistema reaccional, proporciona um novo mecanismo, energeticamente mais favorável, que se traduz pela diminuição da energia de activação. A **Figura 1** representa a comparação, em termos energéticos, de uma reacção catalítica, com uma reacção sem catalisador.



**Figura 1** – Evolução energética de uma reacção com e sem catalisador

Em cada processo, o catalisador é selectivo para um determinado caminho reaccional, favorecendo uma, entre várias reacções possíveis. A selectividade de um catalisador é um conceito que se refere à quantidade ou velocidade de produção de um dos produtos em concreto, em relação ao total de produtos da reacção. Esta propriedade pode exprimir-se quantitativamente como:

$$S = \frac{\text{Velocidade de formação do produto desejado}}{\sum \text{Velocidade de formação de todos os produtos}} \quad \text{Equação 1}$$

Em grande parte dos processos industriais, ocorrem reacções secundárias, pelo que a selectividade é por norma, a propriedade mais importante do catalisador.

A actividade de um catalisador, mede-se pelo seu efeito sobre a velocidade da reacção. Este parâmetro está relacionado com a velocidade de reacção, por unidade de massa de catalisador. Se o catalisador for muito activo, reduz-se o tempo de operação em reactores descontínuos, ou o tamanho em reactores contínuos.

Podemos exprimir a actividade em termos absolutos, considerando o número de revoluções do ciclo catalítico por unidade de tempo, que se designa por velocidade ou frequência de “turnover” (TOF), e que é geralmente da ordem de grandeza de  $1\text{ s}^{-1}$ . Determina-se dividindo a quantidade de substância que reage, em cada segundo, pela quantidade de catalisador (ou de centros activos).

A vida de um catalisador, é definida pelo número de “turnovers” realizados antes da sua desactivação. Este número terá que ser necessariamente superior à unidade, caso contrário, a substância não seria um catalisador, mas sim um reagente. A vida do catalisador pode ser muito curta, como é o caso do cracking de hidrocarbonetos, onde existe uma grande formação de coque, que desactiva rapidamente o catalisador.

### **1.1.1. Divisões da Catálise**

As reacções catalíticas podem ser classificadas em homogéneas, heterogéneas e enzimáticas.

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se homogénea. A reacção acontece só numa fase, gasosa ou líquida, sendo a última mais frequente. Um exemplo deste tipo de catálise em fase gasosa, é reacção de oxidação de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , catalisada por óxidos de azoto, na produção de ácido sulfúrico. A hidrólise de ésteres, em fase líquida, é um exemplo de catálise homogénea.

No caso em que o catalisador e os reagentes estão presentes em fases distintas, a catálise é heterogénea. A reacção catalítica ocorre na interface das fases, e a sua velocidade é proporcional à área disponível. São possíveis diversas combinações de fases, mas geralmente o catalisador é sólido e os reagentes estão presentes na fase líquida e/ou gasosa.

Existe ainda um terceiro tipo de catálise, a catálise enzimática, que possui um carácter intermédio entre as duas anteriores. O catalisador é uma macromolécula (enzima), que pode estar dispersa com os reagentes, formando uma só fase, ou pode apresentar centros activos na sua estrutura. A elevada especificidade e eficiência das enzimas, é consequência directa

da forma destes centros activos, capazes de orientar os reagentes na configuração adequada para a reacção.

### 1.1.2. Catálise Heterogénea

A catálise heterogénea é na actualidade, o tipo de catálise com maior importância a nível industrial. Possui inúmeras vantagens, a separação dos produtos da reacção, a estabilidade e a fácil regeneração dos catalisadores. No entanto, a cinética é mais complexa e os catalisadores possuem menor actividade e selectividade, comparativamente à catálise homogénea. A **Tabela 1** ilustra alguns exemplos de importantes processos que usam catalisadores heterogéneos.

Processo	Catalisador
Produção de amoníaco	Ferro
Produção do gás de síntese (CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> )	Níquel
Cracking catalítico	Zeólito
Reforming da nafta	Platina e Ruténio sobre Alumina
Produção de ácido nítrico	Platina e Ruténio
Produção de ácido sulfúrico	Óxido de vanádio (V) sobre Sílica

**Tabela 1** – Alguns dos principais exemplos da Catálise Heterogénea

Em adição às propriedades fundamentais adjacentes à própria definição de catalisador, como a actividade, selectividade e estabilidade, as aplicações industriais requerem também que o catalisador seja regenerável, reproduzível, mecanicamente e termicamente estável, original, económico, e com características morfológicas adequadas.

Podemos classificar os catalisadores heterogéneos como mássicos e suportados. Os primeiros, são constituídos exclusivamente por substâncias activas. Nos suportados, as espécies activas estão dispersas sobre um material refractário, designado por suporte.

Geralmente, o catalisador apresenta-se sobre a forma de partículas (esferas, grânulos, pastilhas e extrudidos), embora outras configurações sejam usadas em

determinados casos. A forma e o tamanho dependem do processo a que se destinam e do estado físico dos reagentes.

### **1.1.3. Tipos de Catalisadores Sólidos**

Como já foi referido anteriormente, a possibilidade de uma dada substância funcionar como catalisador numa dada reacção química, depende da sua natureza química, e no caso particular da catálise heterogénea, das suas propriedades de superfície.

Os catalisadores sólidos podem ser classificados, de forma genérica, em metais, óxidos não-estequiométricos (e sulfuretos), e óxidos estequiométricos, que podem funcionar como ácidos ou bases.

De modo geral, os metais têm elevada energia superficial, pelo que podem funcionar como catalisadores numa grande variedade de reacções. Os metais de transição são bons catalisadores em reacções que envolvem hidrogénio e hidrocarbonetos. Isto deve-se à capacidade dos metais adsorverem dissociativamente as substâncias. Só os metais nobres podem catalisar reacções de oxidação, já que os metais não nobres seriam oxidados. Os óxidos não-estequiométricos podem adsorver facilmente o oxigénio, pelo que são geralmente bons catalisadores de oxidação. Mas só aqueles que não são reduzidos pelo hidrogénio, à temperatura de reacção, podem funcionar como catalisadores em reacções de hidrogenação ou desidrogenação. Os sulfuretos são a fase activa em presença de enxofre. Os óxidos estequiométricos (alumina, sílica) adsorvem água facilmente, podendo ser usados como catalisadores de desidratação. Contudo, alguns materiais desta classe apresentam centros ácidos na sua superfície, sendo usados como catalisadores em reacções que envolvem a formação de carbocatiões como intermediários (polimerização, isomerização, cracking, alquilação).

### **1.1.4. Desactivação nos Catalisadores**

Entende-se por desactivação de um catalisador, como a perda de actividade e/ou selectividade com o tempo de utilização. Este fenómeno representa uma constante preocupação no desenvolvimento dos processos catalíticos industriais, uma vez que os seus custos de regeneração ou substituição podem ser muito elevados.

A perda de actividade de um catalisador durante um processo pode ser consequência de vários factores físicos e químicos. O bloqueio e a perda dos centros

activos do catalisador, devido a processos químicos, térmicos ou mecânicos é a principal causa de desactivação. Existem quatro tipos de desactivação nos catalisadores:

- Envenenamento. Os venenos típicos dos catalisadores são  $\text{H}_2\text{S}$ , Pb, Hg, S, P;
- Depósitos sobre a superfície que bloqueiam o acesso aos centros activos e alteram a estrutura porosa, como a deposição de coque;
- Processos térmicos e sinterização que implicam uma perda de área superficial activa;
- Perdas da fase activa por evaporação ou lixiviação de alguns dos seus componentes.

## **1.2. Carvão Activado**

### **1.2.1. Definição e Propriedades**

O carvão activado é um material sólido constituído por carbono, com uma estrutura porosa bastante desenvolvida e uma elevada área superficial, resultantes de um processo de activação química ou física.

As aplicações dos carvões activados são inúmeras. É utilizado na purificação de águas residuais e industriais, na redução directa de gases poluentes, e é usado como suporte em catalisadores para reações gás-sólido. A sua imensa capacidade de adsorver fases líquidas e gasosas, torna-o um material único e com enorme valor.

Do ponto de vista comercial, o carvão activado é classificado de acordo com a sua forma ou textura. A sua área superficial pode variar entre 500 a 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Pode ser encontrado sob a forma de pó, com tamanhos de partícula compreendidos entre 1-150  $\mu\text{m}$ . Existe também na forma de grânulos, com tamanhos entre 0,5-4 mm e extrudidos com 0,8-4 mm.

Uma vez activado, o carvão apresenta uma porosidade interna elevada, comparada a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores. A porosidade é um dos aspectos mais importantes no desempenho de um carvão activado, já que adsorção está relacionada com a estrutura porosa do material, permitindo-lhe adsorver diferentes tipos de substâncias, desde a fase gasosa à fase líquida. É classificada de acordo com a forma e o tamanho dos poros. Quanto à forma, o carvão contém poros abertos ou fechados. Os poros fechados, correspondem a orifícios isolados, sem comunicação com o exterior da partícula. Se o poro é aberto, permite o fluxo de um fluido, pode apresentar ramificações que o ligam ao exterior do material. Relativamente à dimensão dos poros, a IUPAC propõe a seguinte classificação:



- *Microporos*: Com diâmetro médio inferior a 2 nm. Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona uma elevada capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns;
- *Mesoporos*: Possuem diâmetros médios compreendidos entre os 2 nm e os 50 nm. São importantes na adsorção de moléculas com grandes dimensões, e proporcionam a maioria da área superficial em carvões utilizados em catálise.
- *Macroporos*: Com diâmetro superior a 50 nm. Têm pouca relevância na adsorção e a sua função é servir como meio de transporte para moléculas gasosas.

O carvão activado é muito atractivo como suporte catalítico, uma vez que satisfaz a maior parte das propriedades que um bom suporte catalítico requer: possui elevada área superficial, estabilidade química tanto em meio ácido como básico. A sua química superficial pode ser modificada, tornando-o um material único em catálise. [3]

### **1.2.2. Carvão Activado Proveniente de Resíduos de Biomassa**

É correcto dizer que toda a flora existente no mundo é capaz de proporcionar um carvão poroso, através da operação de carbonização, que permite eliminar todos os constituintes deixando somente o material carbonoso. Contudo, nem todas as fontes de carbono são capazes de preencher os requisitos das aplicações industriais do carvão activado. Os carvões activados presentes no mercado, são resultado de uma contínua e intensiva pesquisa e também optimização das aplicações existentes.

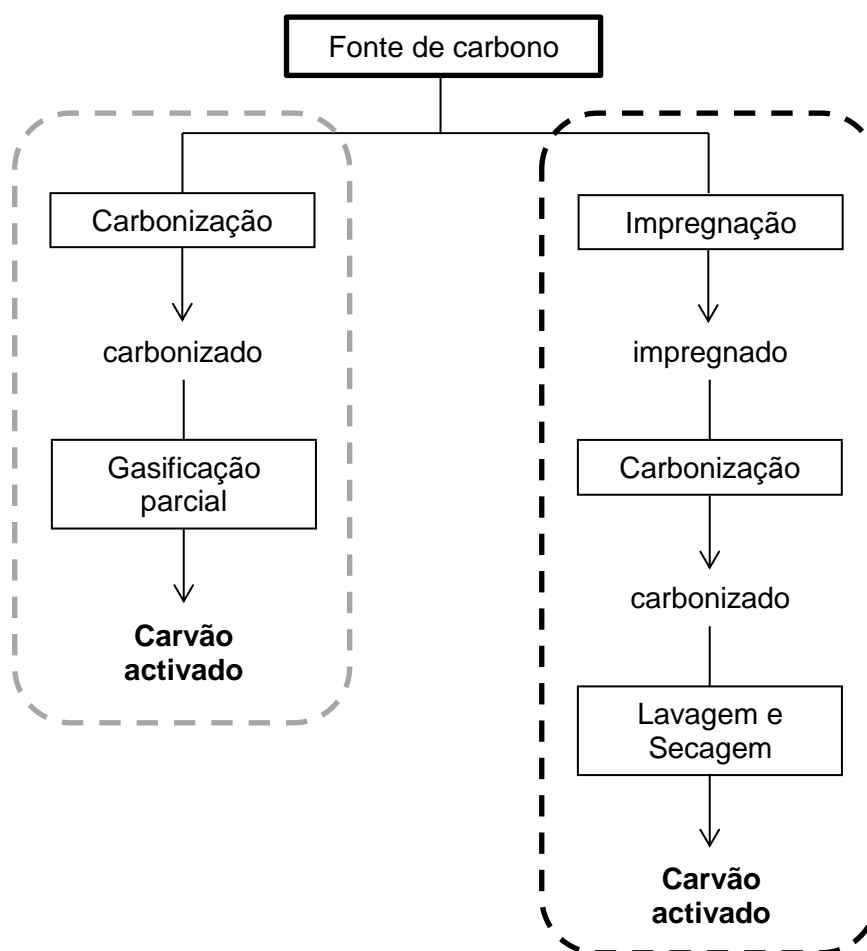
A disponibilidade do carvão activado para aplicações industriais, tem muito a ver com o acesso às fontes e com a renovação dos recursos existentes. Só uma determinada parte das fontes de carbono são usadas na produção de carvão activado, incluído uma determinada gama de carvões, turfas, madeiras, caroços de frutas, cascas de frutos (coco), e também alguns polímeros orgânicos sintéticos. Existem também outros recursos que devem ser tidos em consideração, como a casca de banana, a palha, os restos de madeira, o invólucro dos grãos de café e outros resíduos orgânicos.

A colheita feita em áreas distintas, o transporte, a disponibilidade de massa e as variações sazonais na qualidade e disponibilidade são as razões pelas quais certas fontes não são utilizadas na produção de carvão activado.

De todos os potenciais sacarídeos que podem ser utilizados na produção materiais de carbono, a celulose é um dos mais promissores, dada a sua elevada abundância.

### 1.2.3. Técnicas de Preparação de Carvão Activado

Actualmente, utilizam-se dois métodos na preparação de carvões activados, a activação física e activação química. Na **Figura 2** estão esquematizados os dois métodos. A utilização de um ou outro método, dependerá da natureza da fonte de carbono e das propriedades desejadas para o carvão activado.



**Figura 2** – Diferentes métodos de preparação de carvões activados

A activação física divide-se em duas etapas, a carbonização e a activação propriamente dita. A carbonização realiza-se numa atmosfera inerte, e permite eliminar todos os heteroátomos ligados ao carbono, tais como hidrogénio, oxigénio, enxofre e azoto,

sob a forma gasosa, através da decomposição pirolítica. A carbonização permite um reordenamento dos átomos de carbono, mas não se produz uma estrutura porosa muito desenvolvida, pelo que é necessária uma segunda etapa de gasificação ou activação.

A gasificação é uma reacção do tipo gás-sólido onde estão presentes agentes gasificantes, como oxigénio,  $\text{CO}_2$ , vapor de água, ou uma mistura deles, dependendo da finalidade do processo. A gasificação parcial é um caso particular da gasificação, é um processo controlado, em que não existe uma conversão total do carvão, resultando um sólido poroso (carvão activado).

A outra via de produção de carvão activado, é através de activação química, onde ocorre a desvolatilização da fonte de carbono, através da intervenção de um agente activante, que controla a decomposição térmica. A activação química dá-se numa só etapa, desenvolvendo-se porosidade durante o tratamento térmico, a temperaturas compreendidas geralmente, entre 400 °C a 800 °C. O material de partida é impregnado com uma dissolução do agente activante (desidratante), formando uma pasta, que posteriormente é secada e carbonizada/activada num forno, que provoca um grande desenvolvimento na estrutura porosa. O produto lava-se para eliminar o agente activante, que é recuperável.

Os parâmetros principais que controlam o processo de activação química, são a relação de impregnação, a temperatura de activação e o tempo de residência. Os agentes activantes mais utilizados industrialmente, são o  $\text{ZnCl}_2$  e o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

No caso do ácido fosfórico, a temperatura de operação situa-se em valores compreendidos entre os 350 °C e 500 °C.

### **1.3. Nanopartículas e as suas aplicações em catálise**

A nanociência evoluiu recentemente como forte alvo de investigação, dada a sua importância em processos em nanoescala, que usam microsistemas.

A importância das nanopartículas e da sua nanoestrutura na performance de materiais funcionais, como catalisadores, tem estimulado vários esforços no desenvolvimento de métodos para a sua síntese e caracterização, tornando esta área de estudo, uma parte integral e fundamental na nanociência. Devido ao valor das nanopartículas e dos óxidos, existem já vários métodos de síntese de nanoesferas de óxidos puros, como o  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_x$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TeO}_2$  ou  $\text{MoO}$ , entre outros. [4] Embora haja um grande número de trabalhos relacionados com a preparação de nanomateriais de óxidos puros, existem poucos trabalhos que descrevem a síntese de óxidos dopados (óxidos mistos), com morfologia controlada. Isto acontece, em parte, porque

os métodos utilizados na preparação de nanoestruturas, requerem o uso de precursores caros e que, por vezes, não são solúveis na mistura. Além disso, no caso de misturas de óxidos dopados, é difícil controlar a composição final da superfície dos materiais produzidos, comprometendo as propriedades do nanomaterial.

## 1.4. A Desidrogenação Oxidativa do Propano

O processo de desidrogenação de parafinas é uma prática comum que data do final da década de 1930. Durante a Segunda Guerra Mundial, utilizavam-se catalisadores de crómio-alumínio na reacção de desidrogenação de butano, para a obtenção de buteno. De seguida, o buteno era dimerizado a octeno e hidrogenado, com o objectivo de aumentar o índice octano do jet fuel usado na aviação. [4]

Actualmente, a produção de olefinas provém de processos já devidamente implementados na indústria química mundial, como o steam-cracking, o cracking catalítico, ou a simples reacção de desidrogenação, utilizando catalisadores apropriados. O cracking de hidrocarbonetos e a desidrogenação, são processos demasiado dispendiosos, uma vez que requerem condições operatórias extremas, sendo necessárias elevadas quantidades de energia calorífica. A temperaturas elevadas, a formação de depósitos de coque no suporte catalítico aumenta, tornando-se um problema significativo, responsável pela desactivação do catalisador e que requer constante regeneração. [5]

Nos últimos anos registou-se um aumento da procura de olefinas leves, principalmente na produção de polímeros, uma área da indústria química mundial que continua a crescer. O consumo mundial de propileno, para a produção de polipropileno, acroleína e ácido acrílico, tem aumentado a uma velocidade superior às principais olefinas. Como tal, para satisfazer esta necessidade industrial, a investigação tem-se centrado no desenvolvimento e compreensão de novas vias catalíticas, com intuito de minimizar os custos de produção. A desidrogenação oxidativa de alcanos, que ainda não se encontra implementada na indústria, aparenta ser um processo energeticamente mais eficiente que os processos convencionais.

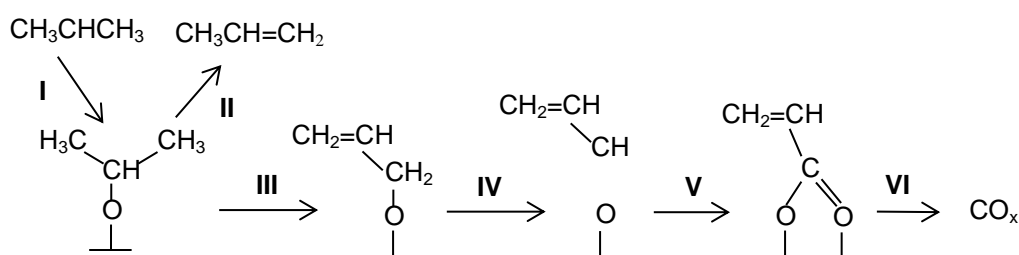
Com a adição de oxigénio, a energia livre de formação da água é suficientemente grande para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos da reacção e a entalpia de formação da água é suficiente para converter uma reacção inicialmente endotérmica, numa reacção exotérmica.

No caso da desidrogenação oxidativa do propano, a reacção é energeticamente favorável, possuindo uma entalpia reaccional de  $-118 \text{ kJ mol}^{-1}$ , contrariamente à simples

desidrogenação ( $124 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Durante a reacção, o coque que se deposita na superfície catalítica é facilmente removido pelo oxigénio, reduzindo os custos associados à manutenção do catalisador. No entanto, o oxigénio influencia a selectividade reaccional, podendo ocorrer reacções secundárias, incluindo a oxidação parcial do alcano, originando ácidos ou aldeídos, ou até a combustão, formando monóxido e dióxido de carbono, que são extremamente indesejáveis. [6]

Anteriores estudos cinéticos sugerem que a reacção pode seguir diferentes mecanismos – Mars-van Krevelen, Langmuir-Hinshelwood e Rideal – dependendo da natureza do catalisador. Segundo autores como Cavani e Stern, a reacção da desidrogenação oxidativa dá-se com oxigénio existente na superfície catalítica e é adoptado o mecanismo de Mars-van Krevelen. [7] O mecanismo de Mars-van Krevelen é tradicionalmente assumido em reacções de oxidação selectiva, catalisadas por óxidos metálicos, em que o alcano é oxidado pelo oxigénio existente na superfície catalítica. As reacções secundárias que ocorrem dependem parcialmente da posição do átomo de hidrogénio no hidrocarboneto (se é no primeiro, segundo ou terceiro carbono).

A activação da ligação C-H do alcano, que tem como consequência a formação do grupo propil ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ), é considerado o passo determinante na reacção. As espécies propil reagem segundo o mecanismo indicado na **Figura 3**. Podem reagir instantaneamente através da eliminação do tipo  $\beta$ , produzindo propileno, como é indicado no segundo passo. À medida que a temperatura aumenta, os centros activos ou espécies de oxigénio responsáveis pela oxidação total do alcano a  $\text{CO}_x$  tornam-se activas e o propileno pode oxidar totalmente, como é indicado nos passos seguintes. O aumento da conversão do propano traduz o mesmo efeito, na medida em que aumenta a selectividade para CO e  $\text{CO}_2$ . [7]



**Figura 3** – Mecanismo reaccional das espécies propil

É de notar, que em todos os catalisadores usados neste tipo de reacção, a selectividade para alceno é inversamente proporcional à conversão, ao passo que, a selectividade para os produtos de combustão está directamente relacionada com a

conversão. Sugerindo que o alceno é o principal produto no início da reacção. Contudo, à medida que este é produzido, dá-se a reacção parcial de oxidação, formando-se CO e CO<sub>2</sub>. [6] Assim, é prioritário o desenvolvimento de catalisadores adequados a este sistema reaccional. Tais catalisadores devem ser activos a baixas temperaturas, activar somente a ligação C-H do alceno e não promover a oxidação da olefina produzida.

A investigação tem-se centrado no desenvolvimento de catalisadores à base de vanádio, uma vez que é um elemento já comum na oxidação parcial de hidrocarbonetos. A oxidação selectiva de n-butano a anidrido maleico, utiliza catalisadores óxidos de vanádio e fósforo (VPO's), sendo o fósforo fundamental na composição do catalisador, conferindo uma elevada resistência à oxidação, abrindo novas possibilidades para o uso de suportes de carvão activado em reacções a temperaturas elevadas e em condições oxidantes. [8]

Embora a reacção de desidrogenação oxidativa seja eficiente em termos energéticos, ainda não foi descoberto nenhum catalisador com conversão significativa a temperaturas abaixo dos 300 °C. Um verdadeiro catalisador para esta reacção ainda está por descobrir. A maior parte dos catalisadores para ODH são activos a 500 – 800 °C. Nestas condições é muito difícil evitar a formação dos subprodutos indesejáveis, como o CO e CO<sub>2</sub>. O desafio é desenvolver catalisadores altamente activos e selectivos para total oxidação selectiva dos alcanos a alcenos. [9]

## **1.5. Técnicas de Caracterização Utilizadas**

A caracterização físico-química dos catalisadores obtidos e do seu suporte, é essencial no conhecimento e previsão de algumas das suas principais propriedades, como a actividade, selectividade e estabilidade. Sendo importante obter informações sobre a composição global, superficial, estrutural e morfológica do catalisador, para que possa ser utilizado num sistema catalítico.

### **1.5.1. Estrutura Porosa**

O catalisador é constituído por uma rede de pequenas e grandes avenidas que constituem a porosidade estreita e a macroporosidade, respectivamente. A caracterização textural, é essencial para a compreensão de um sistema catalítico. Exige a determinação de parâmetros característicos, como a área específica, volume específico de poros, porosidade

e distribuição de tamanho de poros. Estes parâmetros são determinados através de isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de um vapor.

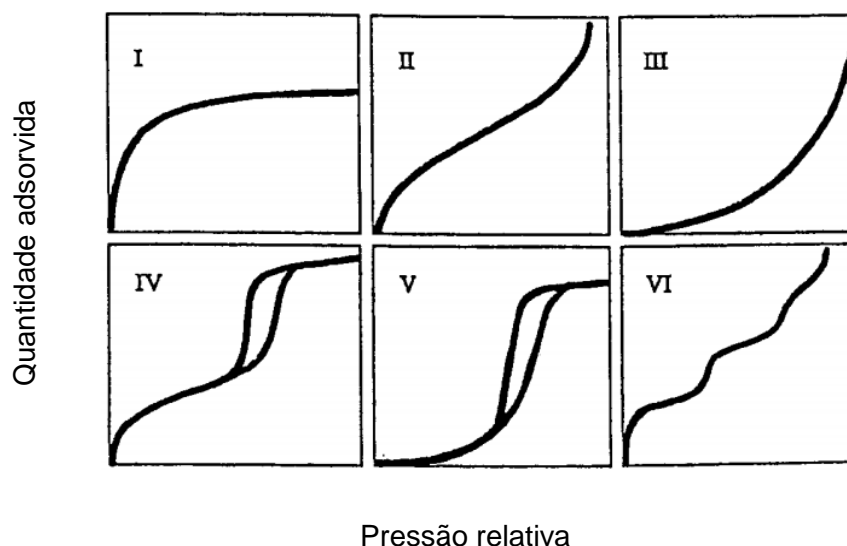
#### 1.5.1.1. Isotérmica de Adsorção-Dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K

A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente, relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. Representa a quantidade adsorvida (geralmente em moles por grama de sólido desgasificado) em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ), em que  $p_0$  é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura de ensaio, ou em função da pressão ( $p$ ), quando a determinação é feita a temperatura superior à crítica. [1]

A determinação experimental de isotérmicas de adsorção, pode fazer-se descontinuamente, através de métodos estáticos, ou de forma contínua. Em qualquer um dos casos, é necessário desgasificar a amostra sólida, aquecendo-a e evacuando os gases existentes. No decorrer do ensaio de adsorção, quando se atinge a pressão correspondente à pressão de saturação em poros de um dado tamanho, haverá condensação, e esses poros ficam saturados. À medida que aumenta a pressão, poros cada vez maiores vão ficando saturados por condensação do adsorvido. [1]

Em 1940, Brunauer e a sua equipa, conseguiram classificar, através de resultados experimentais, as isotérmicas de equilíbrio de adsorção em cinco tipos característicos. [10] Mais tarde, descobriu-se um sexto tipo. A **Figura 4** ilustra os vários tipos de isotérmicas. [1]

Cada tipo de isotérmica está associada a um determinado mecanismo. Como tal, através da simples observação de isotérmicas experimentais, podemos tirar algumas conclusões sobre a porosidade do material.



**Figura 4** – Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção

As isotérmicas do tipo I correspondem ao mecanismo de adsorção de microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos. Caracterizam-se pela existência de um patamar, que corresponde ao enchimento completo dos microporos ou à formação da monocamada.

As isotérmicas dos tipos II e III caracterizam-se pela adsorção em várias camadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos, macroporosos ou ainda, em materiais mesoporosos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação.

As isotérmicas do tipo IV e V, apresentam um patamar bem definido, a pressões relativas elevadas, indicando a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Observam-se em sólidos mesoporosos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade.

Por fim, a isotérmica do tipo VI, ocorre em superfícies uniformes e não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada, em cada camada adsorvida.

O fenómeno de histerese, ilustrado nos tipos IV e V, acontece quando a curva de adsorção não coincide com a dessorção. Está relacionada com as diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido nos poros. [1]



## Método de BET

Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo cujo objectivo é descrever quantitativamente a adsorção física de vapores nas isotérmicas do tipo II. Analogamente à isotérmica de Langmuir, assume-se um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção, incluindo-se a possibilidade de formação de multicamadas. O método assenta nos seguintes propostos:

- A velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção em cada camada;
- O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação do vapor;
- Quando  $p=p_0$  o vapor condensa como um líquido e o número de camadas adsorvidas é infinito.

O método BET é actualmente o procedimento mais utilizado na determinação da área superficial de sólidos porosos. A linearização equação de BET tem a seguinte forma:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p_0} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

$p$ : pressão de equilíbrio para cobrir uma determinada superfície;

$p_0$ : pressão de saturação do  $N_2$  à temperatura de ensaio;

$n_m^a$ : quantidade requerida para cobrir a superfície, formando uma monocamada;

$n^a$ : quantidade adsorvida à pressão relativa  $p/p_0$  em equilíbrio;

$c$ : constante relacionada com a energia de adsorção da primeira camada.

Verifica-se que a equação de BET, descreve bem as isotérmicas experimentais numa gama restrita de pressões relativas, que deve ser determinada caso a caso, mas tipicamente no intervalo  $0,05 < p/p_0 < 0,30$ .

Sabendo a capacidade da monocamada, por aplicação do método de BET, é possível determinar a área específica do sólido é dada por:

$$A_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$N_A$ : número de Avogadro;

$a_m$ : área ocupada por uma molécula de adsorvido.

Nota:  $a_m$  ( $N_2$ ) = 0,162 nm<sup>2</sup> a 77 K

## Método-t para a determinação de parâmetros estruturais

Assumindo que a monocamada de azoto se forma livremente na superfície, pode-se determinar o aumento de espessura em função da pressão relativa, segundo a seguinte expressão [1]:

$$t = \frac{n^a}{n_m^a} \sigma \quad \text{Equação 4}$$

Em que espessura da monocamada para o azoto a 77 K é  $\sigma = 0,354$  nm.

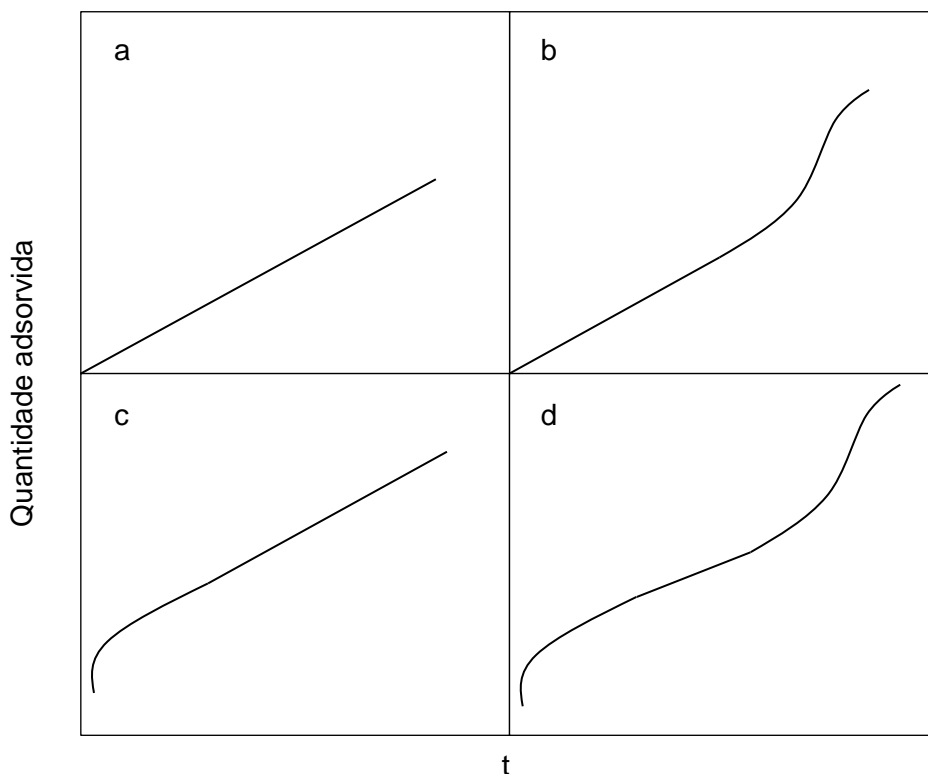
O método-t, introduzido por Lippens e Boer, consiste em comparar a isotérmica experimental e a respectiva isotérmica padrão. Para isso representa-se graficamente a quantidade adsorvida ( $n^a$ ) em função da variável t.

A condensação capilar origina desvios relativamente ao padrão a elevadas pressões relativas, enquanto que a presença de microporos origina desvios a baixas pressões. Um método conveniente para detectar desvios entre o sólido em estudo e o padrão não poroso consiste em traçar a curva-t.

No caso em que a isotérmica é idêntica à isotérmica padrão, só existem adsorção em multicamada, obtendo-se uma linha recta como a que está representada na curva *a*, da **Figura 5**. [1]

A curva *b* mostra o que acontece quando há condensação capilar. Para baixos valores de t, existe uma zona linear, correspondente à adsorção física. Para valores superiores, inicia-se a condensação capilar nos mesoporos, provocando quantidades adsorvidas superiores às previstas, ocorrendo um desvio na curva-t.

As curvas *c* e *d*, correspondem a materiais microporosos. A adsorção nestes poros ocorre sobretudo a baixas pressões, implicando que a quantidade adsorvida nessa gama é superior à prevista pelo mecanismo de adsorção em multicamadas. Apartir de pressão relativa, ou valor de t, a que os microporos ficam saturados, passa a haver só adsorção em multicamadas, definindo-se uma zona linear.



**Figura 5** – Tipos de curvas-t

### 1.5.1.2. Isotérmica de Adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K

O aumento da temperatura de adsorção provoca uma melhor difusão das moléculas adsorvidas através da estrutura microporosa. Embora o tamanho da molécula de CO<sub>2</sub> seja muito semelhante à de N<sub>2</sub>, consegue-se que o CO<sub>2</sub> chegue aos microporos mais estreitos à sua temperatura de adsorção (273 K), o que não é possível com N<sub>2</sub> a 77 K. Como tal, é evidente a importância do estudo desta isotérmica, quando estamos perante um material cuja estrutura porosa é composta, na sua maior parte, por microporos estreitos.

A gama de pressões relativas utilizada na adsorção de CO<sub>2</sub> é muito menor à gama da isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub>, tornando-se impossível obter informação à cerca dos mesoporos e de microporos com diâmetros superiores.

Através da isotérmica de CO<sub>2</sub> e aplicando o método de Dubinin-Raduskevich, obtém-se a área de microporo estreito ( $A_{DR}$ ) e o volume de microporo estreito ( $V_{DR}$ ). [12]

O enchimento dos poros segue um fenómeno de condensação capilar. A zona plana da isotérmica corresponde à saturação dos microporos. A distribuição dos poros é uma Gaussiana, que através da sua linearização se obtém:

$$\log V_a = \log V_0 - D \log^2 \left( \frac{p_0}{p} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Com,

$$D = 2,303 \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$V_a$ : volume específico de substância adsorvida;

$V_0$ : volume total de microporos;

$R$ : constante de gases ideais, 8,314472 J/mol K;

$T$ : temperatura em K

$\beta$ : coeficiente de afinidade

$E_0$ : energia de adsorção característica (J/mol)

Representando graficamente  $\log V_a$  em função de  $\log^2 \left( \frac{p_0}{p} \right)$  é possível determinar o volume total de microporos. A área de microporos é calculada através do volume total de microporos, através da seguinte expressão:

$$A_{DR} = \frac{\sigma V_0 N_A}{V_m} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

$\sigma$ : secção eficaz da molécula de adsorbato;

$V_0$ : volume total de microporos;

$N_A$ : número Avogadro;

$V_m$ : volume molar.

### 1.5.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de raios X (XPS)

Após a etapa de preparação do catalisador, é também necessário conhecer a composição, natureza e estrutura dos compostos químicos presentes. Para tal, existem os mais variados métodos de caracterização, desde os clássicos aos mais recentes.

De forma sucinta, a Espectroscopia Fotoelectrónica de raios X, consiste em incidir radiação X sobre a amostra sólida, provocando a excitação de electrões. Estes electrões

são ejectados da superfície e é possível analisar a sua distribuição de energias. Mede-se a energia cinética dos electrões emitidos, que está ligada com a sua energia de ligação ao átomo e que, por sua vez, é característica do número atómico do elemento.

Em termos matemáticos, quando um fóton de energia  $h\nu$  interage com um electrão com uma energia de ligação  $E_B$ , a energia do fóton é transmitida completamente para o electrão, provocando a emissão de um fotoelectrão, com uma energia cinética:

$$E_{Kin} = h\nu - E_B - e\varphi \quad \text{Equação 8}$$

Em que  $e\varphi$  é a função de trabalho do espectrómetro, um factor de correcção do aparelho. [12]

A radiação X não consegue penetrar nas camadas mais profundas, sendo praticamente nula a profundidades superiores a 10 nm. Esta técnica só permite dar informação relativa à composição superficial da amostra, o que é bastante útil, visto ser na superfície catalítica onde há interacção com as moléculas de reagente. A nível qualitativo, a técnica de XPS, permite a distinção entre as espécies atómicas presentes na amostra, através da comparação das energias dos picos presentes no espectro experimentalmente obtido, com as energias de ligação dos electrões nos elementos.

É possível determinar de forma quantitativa, as percentagens atómicas das distintas espécies que constituem a superfície da amostra, partindo dos picos obtidos em cada componente.

### 1.5.3. Difracção de raios X (XRD)

Após o conhecimento da composição química dos vários elementos da amostra, é necessário determinar a natureza da estrutura dos compostos químicos. A técnica de difracção de raios X, permite a determinação das estruturas cristalinas presentes na amostra.

De forma sucinta, esta técnica utiliza raios X que incidem na amostra e interagem com os electrões que rodeiam os átomos presentes na superfície. A excitação dos electrões faz com que sejam difractados e os raios resultantes sejam interpretados por detectores.

Segundo a Lei de Bragg [1], consegue-se obter uma representação da estrutura das moléculas do material. Através da medida dos ângulos de difracção dos raios difractados de um cristal, é possível determinar a distância dos átomos no cristal e, consequentemente, a estrutura cristalina. Na teoria, a técnica utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ . A amostra é constituída por um grande número de cristalites cuja orientação é

estatisticamente aleatória, existindo um determinado número de cristalites que estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl, isto é, para uma incidência  $\theta$  temos:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

$n$ : número inteiro de comprimentos de onda;

$\theta$ : ângulo de Bragg;

$d$ : distância entre os planos inter-reticulares.

#### **1.5.4. Resistência à Oxidação**

##### **1.5.4.1. Termogravimetria**

A termogravimetria ou análise termogravimétrica, é uma técnica de caracterização térmica dos materiais. Mede a variação da massa do material, em função do aumento de temperatura, ou em função do tempo, quando a temperatura é constante. A variação é detectada através de um equipamento com uma termobalança associada.

A análise realiza-se numa atmosfera controlada de ar, azoto, hélio, ou até em vácuo. Geralmente, é feita numa gama de temperaturas entre os 25 e os 900 °C, podendo atingir os 1000 °C. Utilizam-se amostras, sob a forma de pó ou pequenas partículas, com pesos compreendidos entre 1 a 150 mg.

Esta técnica possui inúmeras aplicações. Determina a temperatura e a variação da massa em reacções de decomposição, pode ser utilizada na medição de velocidades de evaporação e ajuda na identificação de certas substâncias.

#### **1.5.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)**

Esta técnica é utilizada para conhecer a natureza física dos sólidos à escala micrométrica. Permite obter imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia óptica de reflexão, mas numa gama de ampliação superior, com uma profundidade de campo de 30  $\mu\text{m}$ . A esta técnica, está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de raios X (EDS), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais.

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de electrões num ponto da superfície da amostra e subsequente recolha dos sinais electrónicos emitidos pelo

material. A amostra é percorrida sequencialmente por um feixe de electrões acelerado por uma tensão que varia entre 0 a 40 KV, minuciosamente focado através de um sistema de lentes electromagnéticas. Da interacção do feixe electrónico com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação e electrões, entre os quais os electrões secundários (ES), utilizados na formulação da imagem da amostra (com energias inferiores a 50 eV). Os electrões retrodifundidos (ER) permitem a distinção de regiões de átomos leves e pesados.

A profundidade dos electrões incididos não ultrapassa algumas dezenas de nanómetros. A observação de imagens obtidas através da detecção de ES tem forte contraste topográfico, sendo o contraste uma consequência da emissão dos electrões retrodifundidos, cuja intensidade é crescente com o número atómico.

A conjugação das técnicas SEM/EDS permite obter imagens tridimensionais da amostra e mapas de composição dos elementos à superfície da amostra.

### **1.5.5. Determinação da Acidez**

A caracterização dos centros ácidos dos catalisadores é fundamental para interpretar de forma detalhada a sua actividade e selectividade, permitindo também que se relacionem as propriedades catalíticas dos catalisadores com as suas propriedades ácidas. As principais características ácidas de um catalisador são: a natureza, a força e o número (ou densidade) de centros ácidos.

Quanto à natureza, existem dois tipos de centros ácidos:

- Centros ácidos de Brönsted, que são ácidos capazes de ceder protões a espécies básicas, também designados por centros protónicos;
- Centros ácidos de Lewis, são ácidos capazes de aceitar pares electrónicos de espécies básicas de Lewis.

A força dos centros ácidos, de Brönsted ou Lewis, pode ser medida pela capacidade de retenção de uma base adequada (por exemplo a piridina a temperaturas elevadas). Quanto maior for a temperatura até à qual o centro ácido consegue reter a base, maior será a força ácida e maior será a actividade do centro.

Para tal, desenvolveram-se métodos químicos e físicos. Estes métodos incluem a utilização de técnicas directas, como a adsorção de bases sobre os centros ácidos, ou indirectas, como a utilização de reacções modelo.

#### 1.5.5.1. Termodessorção a Temperatura Programada (TPD) de CO e CO<sub>2</sub>

Esta técnica permite obter descrições quantitativas da distribuição de centros ácidos, o que é essencial na correlação entre a acidez e a actividade catalítica de um dado catalisador.

Durante a dessorção de CO e CO<sub>2</sub>, é registada a velocidade e a temperatura de dessorção da molécula sonda. A velocidade pode ser registada directamente, através da detecção das moléculas sonda na corrente de saída, ou de forma indirecta, contabilizando a diminuição de massa da amostra, utilizando uma microbalança.

Os métodos de temperatura-programada têm-se tornado populares, especialmente no caso dos materiais que envolvem carvão activado. Os grupos de oxigénio existentes na superfície dos carvões decompõem-se com o aquecimento, libertando CO e CO<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas. Segundo autores, os picos de CO<sub>2</sub> registados a baixas temperaturas, correspondem a ácidos carboxílicos e a temperaturas elevadas, indicam a presença de lactonas. Os grupos de anidridos carboxílicos originam tanto CO como CO<sub>2</sub>. Os fenóis, éteres, carbonilos e quinonas, originam picos de CO. [11] [12] A **Tabela 2** mostra os diferentes grupos funcionais e as temperaturas de dessorção de CO e CO<sub>2</sub>. [12]

Grupos funcionais	Molécula dessorvida	Temperaturas de ref. (°C)
Carboxílico	CO <sub>2</sub>	250, (100-400), (200-250)
Lactona	CO <sub>2</sub>	627, (350-400), (190-650)
Fenol	CO	(600-700)
Carbonilo	CO	(700-980), (800-900)
Anidrido	CO e CO <sub>2</sub>	600, 627, (350-400)
Éter	CO	700
Quinona	CO	(700-980), (800-900)

**Tabela 2** – Grupos funcionais e as suas temperaturas de decomposição por TPD







## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo explicam-se os procedimentos de preparação dos óxidos de vanádio e antimónio, utilizando carvão activado com morfologia esférica, como suporte. Os materiais obtidos nas diferentes etapas de preparação foram devidamente caracterizados, com intuito de conhecer as suas propriedades e otimizar as suas condições de preparação. Caracterizou-se a estrutura porosa, a morfologia, a química superficial e ainda mais, comprovou-se a resistência à oxidação e a actividade catalítica.

Para o estudo da estrutura porosa, obtiveram-se as isotérmicas de adsorção-desorção de  $N_2$  e de adsorção de  $CO_2$ , enquanto que para o estudo da química superficial realizou-se a análise de espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) e a difracção de raios X (XRD). A resistência à oxidação estudou-se segundo a análise termogravimétrica (TG). Analizou-se também a morfologia superficial mediante a técnica de microscopia electrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS). Por último, estudou-se a actividade catalítica de duas amostras segundo a reacção de desidrogenação oxidativa do propano.

Dividiu-se este capítulo em dois blocos. No primeiro comentam-se todos os processos utilizados na preparação e obtenção das diferentes amostras e no segundo, descrevem-se todas as técnicas de caracterização usadas.

### 2.1. Preparação dos Catalisadores

Para obtenção dos catalisadores óxidos mistos de vanádio e antimónio, começou-se pela preparação do suporte catalítico, utilizando celulose como template. O carvão activado é preparado segundo a activação química da celulose, utilizando ácido fosfórico como agente activante, através de um processo de carbonização hidrotermal (HTC).

O suporte de carbono utilizou-se como template, uma vez que na última etapa calcinaram-se as amostras, com intuito de eliminar a maior parte do carvão e obter um catalisador óxido poroso.

#### 2.1.1 Reagentes e Gases

Na realização das experiências associadas à preparação dos catalisadores, utilizou-se celulose comercial,  $\alpha$ -celulose (Sigma-Aldrich) em pó, como fonte de carbono e como

agente activante ácido orto-fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a 85% (v/v), com uma densidade de  $1,685 \text{ g/cm}^3$  (Sigma-Aldrich). Como precursores para incorporar o vanádio e antimónio, utilizaram-se os sais de metavanadato amónico,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Sigma-Aldrich), e acetato de antimónio (III),  $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$  (Sigma-Aldrich), numa solução de ácido tartárico,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (Sigma-Aldrich). Os gases utilizados foram azoto, hélio e ar sintético, todos eles com uma pureza de 99,99% (Alphagaz<sup>TM</sup> da AirLiquid). No estudo cinético utilizou-se propano como reagente.

## 2.1.2 Carbonização Hidrotermal (HTC)

O processo de carbonização hidrotermal, já estudado por diversos autores, revelou-se um tipo de preparação de materiais de carbono bastante atractivo. No entanto, só recentemente, é que o seu foco insidiu no resíduo sólido resultante. O método consiste no tratamento térmico de uma mistura de água com compostos orgânicos, como açúcares (glucose ou sacarose) ou substâncias mais simples como o furfural, numa gama de temperaturas compreendida entre os 150 e 350 °C, originando substâncias orgânicas solúveis em água e compostos sólidos ricos em carbono, com uma característica extremamente importante, a morfologia esférica. [12] Entre os sacarídeos que podem ser empregues neste tratamento, a celulose revelou-se ser material mais promissor, uma vez que é, de longe, o mais barato e abundante.

A síntese HTC foi realizada em bombas de digestão ácida (4748 Parr acid digestion bombs), de aço inoxidável com um compartimento interno de teflón de 125 ml, um disco de ruptura e um disco de corrosão. Todos os seus componentes estão devidamente identificados na **Figura 29** em Anexo. As temperaturas e pressões neste tipo de reactor não devem exceder os 250 °C e os 130 bar. Caso se superem estas condições, o disco de ruptura, situado na parte superior do compartimento de teflón, rompe (a cerca de 240 bar), libertando-se a carga do reactor.

Para além de água e celulose, adicionou-se o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fosfórico) nesta etapa com o intuito de tornar mais eficiente a activação química. Introduziu-se no reactor, pela seguinte ordem: água destilada, ácido fosfórico e celulose. As quantidades introduzidas em cada bomba, representadas na **Tabela 3**, garantem as condições de pressão e as distintas relações de impregnação em massa de celulose/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  desejadas.

<i>Relação de impregnação (celulose/ácido)</i>	<i>Volume de água (ml)</i>	<i>Volume de ácido (ml)</i>	<i>Massa de celulose (g)</i>
1 / 2	30	4,9	3,5

**Tabela 3** – Quantidades de reagentes introduzidas em cada bomba de digestão ácida

De seguida colocaram-se as bombas de digestão, devidamente fechadas, dentro de uma estufa com o modelo J. P. Selecta, para a síntese HTC (**Figura 30** em Anexo). As condições de operação utilizadas foram de 200 °C e uma pressão autogerada dentro das bombas de aproximadamente 43 bares. Mantiveram-se estas condições durante 16 horas.

### 2.1.3 Secagem

Após o tratamento hidrotermal, os reactores são retirados da estufa e deixam-se esfriar até à temperatura ambiente. De seguida, verte-se o conteúdo dos reactores em copos de precipitado e coloca-se na mesma estufa a 80 °C durante 24h, com o objectivo de eliminar toda a fase líquida existente.

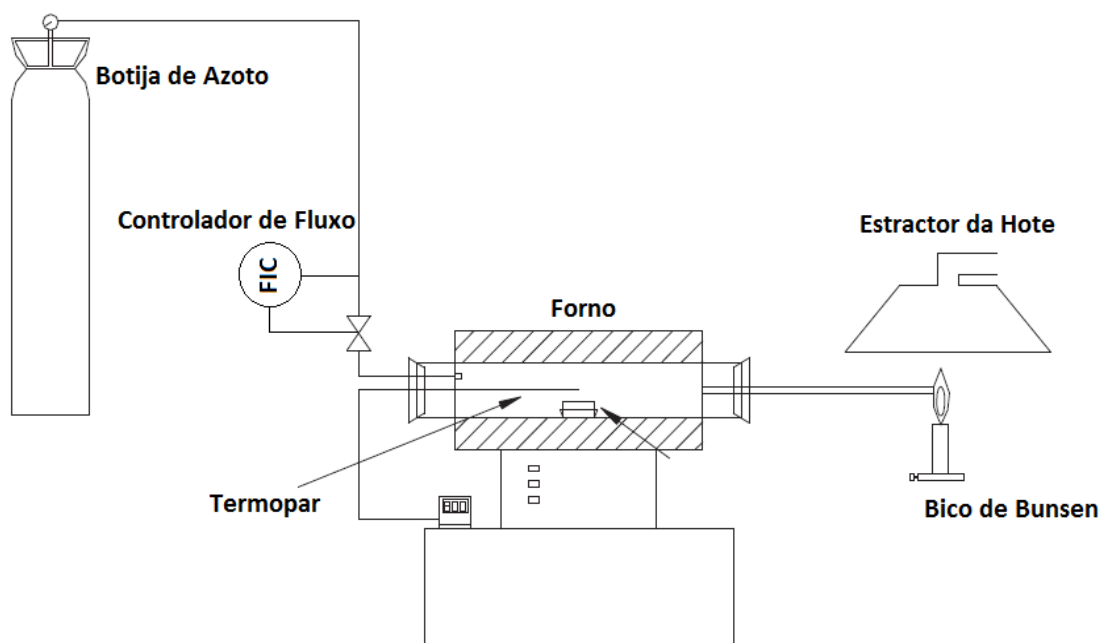
### 2.1.4 Carbonização ou Activação

É nesta etapa que a matéria-prima sólida, proveniente da secagem, desenvolve a estrutura porosa e é modificada a sua química superficial, devido ao agente activante, que neste caso é o ácido fosfórico, adicionado anteriormente.

A fase sólida é recolhida dos vasos de precipitado, é pesada e colocada num cadinho rectangular, inerte. O cadinho é introduzido dentro do forno, o mais perto possível do centro. Fecha-se o forno e faz-se passar um fluxo constante de N<sub>2</sub> de 150 cm<sup>3</sup>/min à temperatura ambiente, durante 30 minutos, para criar uma atmosfera inerte durante a carbonização e impedir que a amostra se gasifique. De seguida, liga-se o forno a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, até alcançar 500 °C (temperatura de activação), mantendo sempre um fluxo constante de N<sub>2</sub>. Chegando à temperatura de activação, mantêm-se as mesmas condições durante 2 horas. Finalmente, deixa-se esfriar o forno até à temperatura ambiente, com a escotilha fechada, mantendo o caudal de azoto, evitando que o oxigénio existente no ar se difunda para o interior do forno e gasifique a amostra. Recolhe-se a amostra e volta-se a pesar, para obter o rendimento do processo de carbonização.

Para a realização das carbonizações, utilizou-se uma instalação como a esquematizada na **Figura 6**, que contem os seguintes elementos:

- Botija de azoto: Fornece o gás que mantém uma atmosfera inerte no interior do forno, onde se encontra a amostra.
- Controlador de fluxo: Permite controlar a admissão de caudal de azoto ao forno. É um dispositivo situado junto à tubagem de azoto, que se ajusta manualmente.
- Forno: O forno utilizado (**Figura 32** do Anexo) é da marca CARBOLITE FURNACES, modelo CFT 12/75, de 75 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento, do tipo tubular horizontal. Permite obter temperaturas próximas dos 1000 °C, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.
- Bico de Bunsen: É utilizado para queimar os gases provenientes do forno, colocado no interior de uma hote.



**Figura 6** – Esquema do equipamento utilizado na Carbonização

### 2.1.5 Lavagem e Secagem

Após o tratamento hidrotermal e a activação com ácido fosfórico, grande parte do carvão ficou impregnado com o agente activante. Deste modo, é necessário lavar

devidamente a amostra, por forma a eliminar qualquer depósito de ácido, libertando a estrutura porosa do carvão activado.

A lavagem do carvão realizou-se com água destilada, aquecida a 60°C. Juntou-se a amostra de carvão e água num agitador magnético com aquecimento, para tornar o processo mais eficiente. Após algum tempo de agitação, filtrou-se a mistura, utilizando um funil de Büchner e registou-se o pH da água de lavagem.

Repetiu-se o processo de lavagem, até se registar um pH constante, próximo da água de destilada.

Por fim, a amostra de carvão activado obtida colocou-se numa estufa a 60°C durante 24 horas e pesou-se a sua massa final, para se obter o rendimento global.

### **2.1.6 Deposição da Fase Activa**

O suporte catalítico preparado nas etapas anteriores, foi impregnado com uma dissolução dos sais de metavanadato amónio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) e acetato de antimónio ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ), em ácido tartárico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ), num sistema de rotavapor comum (**Figura 31** em Anexo).

Prepararam-se dois tipos de amostras catalíticas, com razões atómicas antimónio/vanádio de 1 e 2. Utilizaram-se razões sem excesso de vanádio, para evitar a formação da espécie  $\text{V}_2\text{O}_5$ , que é indesejável como catalisador na oxidação parcial do propano. [13]

Os sais de vanádio e antimónio foram adicionados a uma solução de ácido tartárico a 0,3 M, com agitação magnética. A quantidade adicionada foi calculada para uma dispersão resultante Sb + V igual a 4 átomos por nanómetro quadrado de superfície de carvão activado, que segundo autores, corresponde ao limite de dispersão ou monocamada de óxidos de vanádio. Entendendo-se monocamada, como a quantidade máxima de espécies que se podem depositar, sem que se forme espécies indesejáveis, como o pentóxido de vanádio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . [13]

A dissolução dos sais e o carvão foram introduzidas no rotavapor, a uma temperatura de 80 °C, para eliminar os líquidos presentes na amostra. De seguida, retirou-se a amostra e introduziu-se na estufa a 120 °C durante 24 horas.

### 2.1.7 Calcinação

Por fim, a última etapa de preparação dos catalisadores, consistiu em calcinar em ar as amostras obtidas, eliminando assim a maior parte do carvão, para obter óxidos puros de vanádio e antimónio. Obtendo assim, esferas ocas dos óxidos puros.

Utilizou-se o mesmo equipamento da etapa de carbonização. A temperatura de calcinação foi de 450 °C, em atmosfera de ar, com um fluxo de 150 cm<sup>3</sup>/min durante 40 minutos.

## 2.2 Nomenclatura Utilizada e Resumo da Metodologia

Para se poder diferenciar as diversas amostras obtidas durante a preparação dos catalisadores, atribuiu-se uma nomenclatura simples e objectiva. Ao carvão preparado nas bombas de digestão, denotou-se com a letra C, seguida da relação de impregnação e da temperatura de activação/carbonização, ou seja, C2500.

Após a deposição da fase activa de antimónio e vanádio, atribuiu-se a nomenclatura 1Sb1VC e 2Sb1VC, para as razões atómicas de 1 e 2, respectivamente.

Como o objectivo da calcinação é eliminar a maior parte de carvão, atribuiu-se 1Sb1V e 2Sb1V aos catalisadores calcinados.

A **Figura 7** ilustra o resumo da metodologia e a atribuição da nomenclatura.



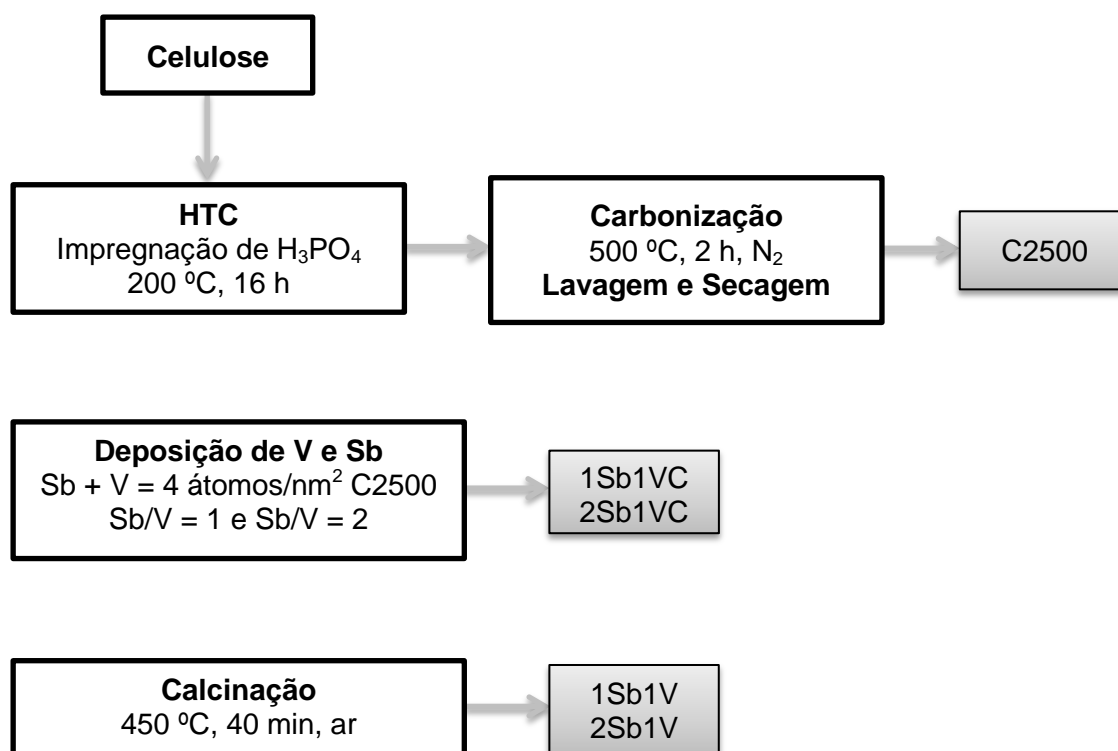


Figura 7 - Atribuição da nomenclatura

## 2.3. Técnicas de Caracterização Utilizadas

Procedeu-se à caracterização do suporte de carvão activado e dos catalisadores obtidos. Estudaram-se as propriedades texturais, a composição química, a morfologia e a química superficial. Por fim, realizou-se o estudo cinético dos dois catalisadores calcinados, na reacção de desidrogenação oxidativa do propano.

### 2.3.1. Estrutura Porosa

A adsorção de N<sub>2</sub> ocorreu a 77 K (-192 °C), temperatura de saturação do azoto à pressão atmosférica. Para se atingir esta temperatura, a bureta (recipiente onde se dá a adsorção) é introduzida num banho de azoto líquido. Antes de se iniciar a adsorção, é necessário desgasificar a amostra. Isto consegue-se, submetendo o adsorvente a pressões muito reduzidas. A temperatura de desgasificação foi de 150 °C e utilizou-se uma pressão de 10<sup>-3</sup> torr. Mantiveram-se estas condições durante pelo menos 8 horas.

O equipamento utilizado para a desgasificação e adsorção, foi o modelo ASAP 2020<sup>TM</sup> da marca MICROMERITICS<sup>TM</sup> e o modelo AUTOSORB-1<sup>TM</sup> da marca QUANTACHROME<sup>TM</sup>. Ambos utilizam uma técnica volumétrica estática para determinar a isotérmica de adsorção. No tratamento dos dados proporcionados pelo equipamento, utilizou-se o software ASAP 2020 V3.01.

Partindo da isotérmica de N<sub>2</sub>, é possível aplicar o método de BET e determinar a área de Brunauer-Emmet-Teller ( $A_{BET}$ ). Calcula-se a área externa ( $A_t$ ) e o volume microporoso ( $V_t$ ), a partir do método “t”. O volume mesoporoso ( $V_{mes}$ ) determina-se pela diferença entre o volume total de azoto adsorvido à pressão relativa de 0,95 e o volume microporoso ( $V_t$ ).

### **2.3.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de raios X (XPS)**

As análises foram feitas nos Serviços Centralizados de Apoio à Investigação (SCAI) da Universidade de Málaga. Para o tratamento dos dados, utilizou-se o software “Multipak V8.2B”. Através desta ferramenta, foi possível obter as tabelas de concentração atómica dos elementos presentes na superfície de cada amostra.

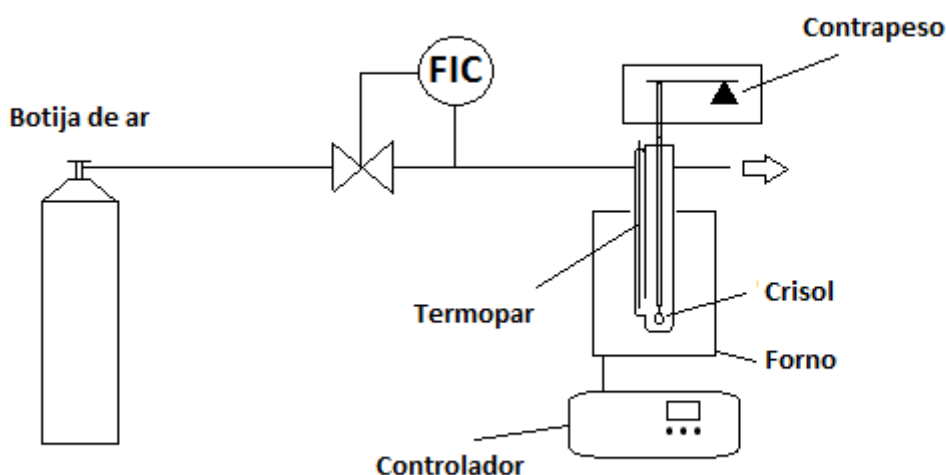
### **2.3.3. Difracção de raios X (XRD)**

A estrutura dos materiais foi analisada nos Serviços Centralizados de Apoio à Investigação (SCAI) da Universidade de Málaga. Os dados de difracção de raios X foram adquiridos usando um difractómetro Philips X’Pert PRO MPD. O sistema óptico do equipamento possui um monocromador primário do tipo Johansson com um cristal de Ge (111), que proporciona uma radiação estritamente monocromática CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). O sistema de detecção consiste num X’Celerator RTMS constituído por 128 detectores de Si colocados em linha.

### **2.3.4. Termogravimetria**

Para explicar a influência da activação química com ácido fosfórico na resistência à oxidação dos carvões obtidos, e testar até que temperatura são estáveis, realizou-se uma análise termogravimétrica (TG) em ar, utilizando uma termobalança. Na **Figura 8** pode observar-se o equipamento utilizado, que é composto pelos seguintes elementos:

- Botija de ar sintético: Fornece o fluxo de ar necessário para a oxidação da amostra.
- Controlador de fluxo: Permite controlar a admissão de caudal de azoto ao forno. É um dispositivo situado junto à tubagem de azoto, que se ajusta manualmente.
- Termobalança: A termobalança utilizada é da marca CI ELECTRONICS LTD.
- Forno: O forno eléctrico utilizado é do tipo tubular vertical. Está ligado a um programador-controlador de temperatura, que permite ajustar a temperatura, a velocidade e o tempo de aquecimento. A temperatura de referência do controlador é obtida através de um termopar localizado no interior do forno, junto à amostra.
- Computador: A termobalança está ligada a um computador, com o software de recolha de dados GW BASIC. Recolhe dados de tempo e de massa, armazenando num ficheiro que pode ser exportado para excel.



**Figura 8** – Esquema do equipamento utilizado na análise termogravimétrica

A amostra a analisar foi inicialmente pesada (cerca de 10 mg) e introduzida num pequeno cadinho de quartzo. Este é colocado na termobalança e fecha-se o sistema. Introduce-se uma corrente contínua de ar com um fluxo de  $150 \text{ cm}^3/\text{min}$  e aumenta-se a temperatura do forno até  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , a uma velocidade de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A perda de massa em função da temperatura é registada no computador.

A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia Química na Faculdade de Ciências da Universidade de Málaga.

### 2.3.5. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

O microscópio electrónico utilizado na técnica SEM, é um modelo JSM 840, da marca comercial JEOL®, que trabalha a uma voltagem compreendida entre os 20 e 25 kV.

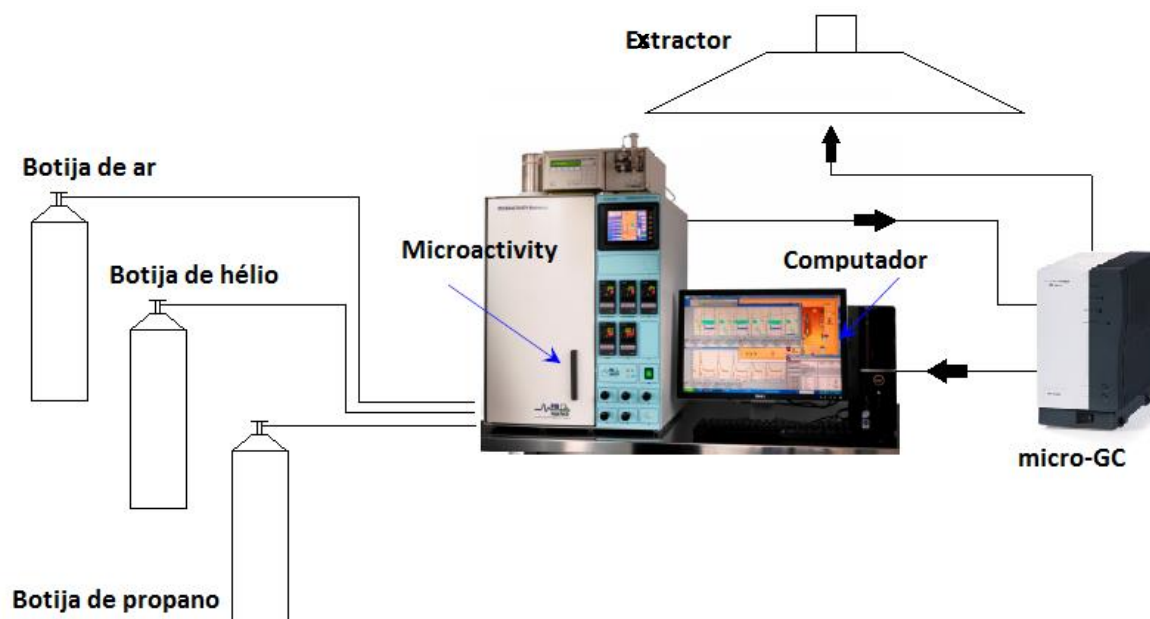
### 2.3.6. Termodessorção a Temperatura Programada (TPD) de CO e CO<sub>2</sub>

Os perfis de TPD foram obtidos num reactor de quartzo adaptado, situado no interior de um forno eléctrico. A amostra de carvão activado C2500, com 0,10 g, foi aquecida desde a temperatura ambiente, até 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, num fluxo constante de hélio de 200 cm<sup>3</sup>/min. As quantidades de CO e CO<sub>2</sub> desorvidas da amostra foram analisadas através de um detector não-dispersivo de infravermelhos (NDIR), modelo Siemens ULTRAMAT 22.

### 2.3.7. Desidrogenação Oxidativa do Propano

A actividade catalítica dos catalisadores calcinados, obtidos durante a etapa de preparação, foi estudada através da reacção de desidrogenação oxidativa do propano. Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica, num microreactor de leito fixo de quartzo (de diâmetro inferior a 4 mm) situado no interior do forno do equipamento MICROACTIVITY Reference. A instalação utilizada, representada na **Figura 9**, consta de vários elementos:

- Botijas de gases: Hélio, propano e ar sintético.
- MICROACTIVITY Reference: Simulador reaccional utilizado na reacção de desidrogenação oxidativa do propano, devidamente equipado. Contem medidores e controladores de fluxo mássico. Possui um forno eléctrico, com termopar e controladores de temperatura, no forno e na caixa exterior. A descrição completa do equipamento pode ser lida no manual de instruções. [14]
- Cromatografia gasosa: Para seguir a evolução dos reagentes e produtos de reacção, utilizou-se um cromatógrafo gasoso, da marca Agilent modelo 490 micro-GC, que está equipado com quatro colunas PPQ, 5A, Molsieve e Wax, permitindo a recolha de dados das quatro colunas em simultâneo a cada 2 minutos.
- Computador: Equipado com o software EZChrom Elite, para poder quantificar os reagentes e produtos da reacção.



**Figura 9** – Esquema do equipamento utilizado na reação de desidrogenação oxidativa do propano

A tubagem de saída foi devidamente isolada, para impedir que os gases condensassem à saída do reactor. O microreactor de quartzo situa-se no interior do forno. O equipamento contém um sistema paralelo com uma válvula bypass, que controla a admissão de gases no reactor, permitindo estabilizar as concentrações de entrada antes de passar pelo reactor. Para evitar a condensação dos reagentes e produtos da reacção, todas as tubagens externas ao equipamento são isoladas com fibra de vidro e papel de alumínio. A temperatura da caixa interior é mantida a 120 °C.

Realizaram-se várias experiências, variando a massa de catalisador, tempo espacial, fluxo total e a razão molar dos reagentes. Uma vez que as espécies responsáveis pela conversão de propano são os óxidos de vanádio, fez-se o estudo cinético com catalisador que possui maior quantidade de vanádio, com uma razão molar Sb/V de 1. No fim, reunidas as melhores condições, testou-se o catalisador calcinado com razão molar Sb/V de 2.

Utiliza-se Carbetto de Silício, SiC, para evitar possíveis oscilações na temperatura de reacção.

- **1ª Experiência:** O reactor é empacotado com 100 mg de SiC. Utiliza-se um rácio molar  $O_2/C_3$  de 2 com um fluxo total de 40 cm<sup>3</sup>/min. O tempo espacial é de 0,075 g<sub>cat</sub>s/ml.
- **2ª Experiência:** O reactor é empacotado com 50 mg do catalisador 1Sb1V. O tamanho de partícula é de 100-300 µm. Utiliza-se um rácio molar  $O_2/C_3$  de 0,5 com um fluxo total de 40 cm<sup>3</sup>/min. O tempo espacial é de 0,075 g<sub>cat</sub>s/ml.

- **3ª Experiência:** O reactor é empacotado com 50 mg do catalisador 1Sb1V e 100 mg de SiC. O tamanho de partícula é de 100-300  $\mu\text{m}$ . Utiliza-se um rácio molar  $\text{O}_2/\text{C}_3$  de 0,5 com um fluxo total de 40  $\text{cm}^3/\text{min}$ . O tempo espacial é de 0,075  $\text{g}_{\text{cat}}\text{s/ml}$ .
- **4ª Experiência:** O reactor é empacotado com 80 mg do catalisador 1Sb1V. O tamanho de partícula é de 100-300  $\mu\text{m}$ . Utiliza-se um rácio molar  $\text{O}_2/\text{C}_3$  de 0,5 com um fluxo total de 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . O tempo espacial é de 0,048  $\text{g}_{\text{cat}}\text{s/ml}$ .
- **5ª Experiência:** O reactor é empacotado com 100 mg do catalisador 1Sb1V e 200 mg de SiC. O tamanho de partícula é de 100-300  $\mu\text{m}$ . Utiliza-se um rácio molar  $\text{O}_2/\text{C}_3$  de 0,5 com um fluxo total de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ . O tempo espacial é de 0,12  $\text{g}_{\text{cat}}\text{s/ml}$ .
- **6ª Experiência:** O reactor é empacotado com 80 mg do catalisador 1Sb1V e 160 mg de SiC. O tamanho de partícula é de 100-300  $\mu\text{m}$ . Utiliza-se um rácio molar  $\text{O}_2/\text{C}_3$  de 0,5 com um fluxo total de 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . O tempo espacial é de 0,048  $\text{g}_{\text{cat}}\text{s/ml}$ .
- **7ª Experiência:** O reactor é empacotado com 100 mg do catalisador 1Sb1V e 200 mg de SiC. O tamanho de partícula é de 100-300  $\mu\text{m}$ . Utiliza-se um rácio molar  $\text{O}_2/\text{C}_3$  de 0,25 com um fluxo total de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ . O tempo espacial é de 0,12  $\text{g}_{\text{cat}}\text{s/ml}$ .
- **8ª Experiência:** O reactor é empacotado com 100 mg do catalisador 1Sb1V e 200 mg de SiC. O tamanho de partícula é de 100-300  $\mu\text{m}$ . Utiliza-se um rácio molar  $\text{O}_2/\text{C}_3$  de 0,1 com um fluxo total de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ . O tempo espacial é de 0,12  $\text{g}_{\text{cat}}\text{s/ml}$ .
- **9ª Experiência:** O reactor é empacotado com 100 mg do catalisador 2Sb1V e 200 mg de SiC. O tamanho de partícula é de 100-300  $\mu\text{m}$ . Utiliza-se um rácio molar  $\text{O}_2/\text{C}_3$  de 0,1 com um fluxo total de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ . O tempo espacial é de 0,12  $\text{g}_{\text{cat}}\text{s/ml}$ .

As concentrações de entrada são estabilizadas através do bypass, ajustando-se o caudal de ar, propano e hélio, nos controladores do equipamento. Faz-se passar as concentrações experimentais pelo reactor a 500  $^{\circ}\text{C}$ , durante aproximadamente 30 minutos até atingir o estado estacionário. Seguidamente, aumenta-se a temperatura até 600  $^{\circ}\text{C}$ , com uma velocidade de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , registando-se valores a 550  $^{\circ}\text{C}$ , 575  $^{\circ}\text{C}$  e 600  $^{\circ}\text{C}$ . Registou-se a temperatura em função do tempo, utilizando o software PROCESS@.

As concentrações dos reagentes e produtos da reacção quantificou-se por cromatografia gasosa, utilizando um microGC. Os dados foram recolhidos a cada 2

minutos, utilizando o software EZChrom Elite, que permitiu visualizar e controlar as condições de operação das colunas do cromatógrafo.

A conversão de propano,  $\chi_{C_3H_8}$ , e as selectividades dos produtos de base carbonosa,  $S_i$ , foram determinadas partindo das seguintes expressões:

$$\chi_{C_3H_8} = \frac{C_{inicial,C_3H_8} - C_{C_3H_8}}{C_{inicial,C_3H_8}} \quad ; \quad S_i = \frac{n_i C_i}{\sum n_i C_i} \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $C_{inicial,C_3H_8}$  é a concentração inicial de propano em ppm,  $C_{C_3H_8}$  é a concentração de propano,  $n_i$  é o número de carbonos existentes na molécula e  $C_i$  a concentração de cada produto de base de carbono (ppm).





### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo, expõem-se e são discutidos os resultados obtidos no procedimento experimental da presente dissertação.

Em primeiro lugar, mostram-se os rendimentos, referentes à etapa de preparação do suporte de carvão activado. O rendimento da carbonização/activação com ácido fosfórico, mediante a síntese hidrotermal (HTC), e o rendimento da etapa de calcinação da amostra.

Seguidamente, é feita a análise dos resultados obtidos nas distintas técnicas de caracterização realizadas às amostras.

No estudo da estrutura porosa, obtiveram-se as isotérmicas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e adsorção de  $CO_2$ . Apartir das isotérmicas, determinaram-se os parâmetros estruturais das distintas amostras e discutiram-se os resultados.

A química superficial foi analisada através das técnicas de espectroscopia fotoelectrónica de raios X e difracção de raios X. Estas técnicas permitem conhecer as concentrações mássicas superficiais dos distintos elementos, presentes nas amostras, como estão ligados e que tipo de estrutura cristalina apresentam.

Realizou-se termodesorção a temperatura programa de CO e  $CO_2$ , para estudar a acidez do suporte de carvão.

Posteriormente, analisaram-se as curvas termogravimétricas, para estudar a resistência à oxidação das amostras. Estudou-se também a morfologia, mediante a técnica de espectroscopia fotoelectrónica de varrimento (SEM), associada à espectroscopia dispersiva de raios X (EDS).

Por fim, estudou-se a actividade catalítica dos catalisadores calcinados, analisando os resultados obtidos na desidrogenação oxidativa do propano.

#### **3.1. Preparação do Suporte Catalítico**

##### **3.1.1. Rendimento da Carbonização/Activação**

Após a etapa de impregnação da celulose com ácido fosfórico, no tratamento HTC, a amostra de carvão resultante foi submetida a um processo de carbonização, como se descreve no capítulo anterior. A massa total obtida ultrapassava a capacidade do vaso utilizado, implicando a realização de mais que uma etapa de carbonização. Pesaram-se as amostras, antes e depois, para se poder determinar o rendimento. Obteve-se rendimento médio de carbonização de 72,2 %.

O valor resultante, é próximo de outros rendimentos obtidos para o mesmo processo de carbonização com celulose, impregnada com ácido fosfórico (73,5 %). [15]

Sabendo a quantidade total inicial de celulose e a massa restante da etapa de lavagem e secagem, determinou-se o rendimento global do processo de preparação do carvão activado, através da **Equação 11**. Obteve-se um rendimento global de 24,2 %.

$$Rendimento\ global = \frac{massa\ final\ de\ carvão\ activado}{massa\ inicial\ de\ celulose} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Comparando com outros projectos semelhantes, o rendimento global resultante é um pouco mais baixo do esperado (35,9%). [15] Este facto pode ser justificado pela excessiva perda de massa durante lavagem do carvão activado.

### 3.1.2. Rendimento da Calcinação

A etapa final da preparação do suporte catalítico, consistiu na calcinação das duas amostras catalíticas, obtendo assim, óxidos de vanádio e antimónio, com baixo teor em carvão e com áreas superficiais mais elevadas. Os rendimentos de calcinação foram determinados através da **Equação 12**. Os resultados obtidos, representados na **Tabela 4**, são bastante semelhantes, restando uma percentagem que corresponde aproximadamente à quantidade de óxido impregnada.

$$Rendimento\ calcinação = \frac{massa\ depois\ da\ calcinação}{massa\ antes\ da\ calcinação} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

<i>Amostra</i>	<i>Rendimento %</i>
1Sb1V	52,5
2Sb1V	52,2

**Tabela 4** – Rendimentos obtidos na calcinação das amostras

## 3.2. Caracterização das Amostras

De seguida, expõem-se e são comentados os resultados obtidos nas técnicas de caracterização das diversas amostras.

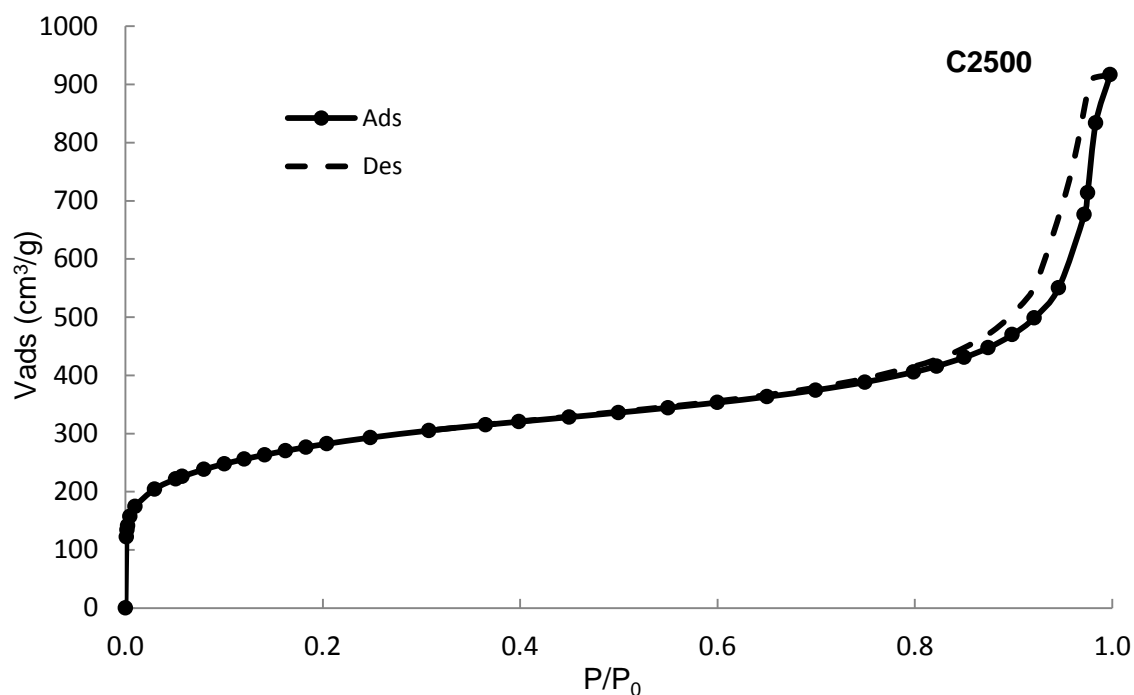
### 3.2.1. Estrutura Porosa

Obtiveram-se as isotérmicas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e as isotérmicas de adsorção de  $CO_2$ , para as amostras obtidas nas várias etapas de preparação. A partir das isotérmicas, foi possível obter-se informação relativamente à estrutura porosa das amostras analisadas. Utilizou-se o método de BET e o método-t, para determinar os vários parâmetros estruturais envolvidos nesta análise. [1] Calculou-se a área específica de BET ( $A_{BET}$ ), a área externa ( $A_t$ ) e o volume de microporos ( $V_t$ ). Determinou-se também o volume de mesoporos ( $V_{mes}$ ), através da diferença entre o volume total de azoto adsorvido, à pressão relativa de 0,95, e o volume de microporos ( $V_t$ ).

A **Figura 10** mostra a isotérmica de adsorção-dessorção de  $N_2$  do carvão activado, C2500.

Como seria de esperar, a amostra apresenta uma estrutura porosa muito desenvolvida, que é consequência da activação química com ácido fosfórico. A isotérmica representada é do tipo II, característica de materiais com microporosidade. No entanto, podemos ver que a pressões relativas elevadas, próximas da unidade, a quantidade adsorvida é elevada. Isto significa que o suporte possui uma mesoporosidade bastante desenvolvida.

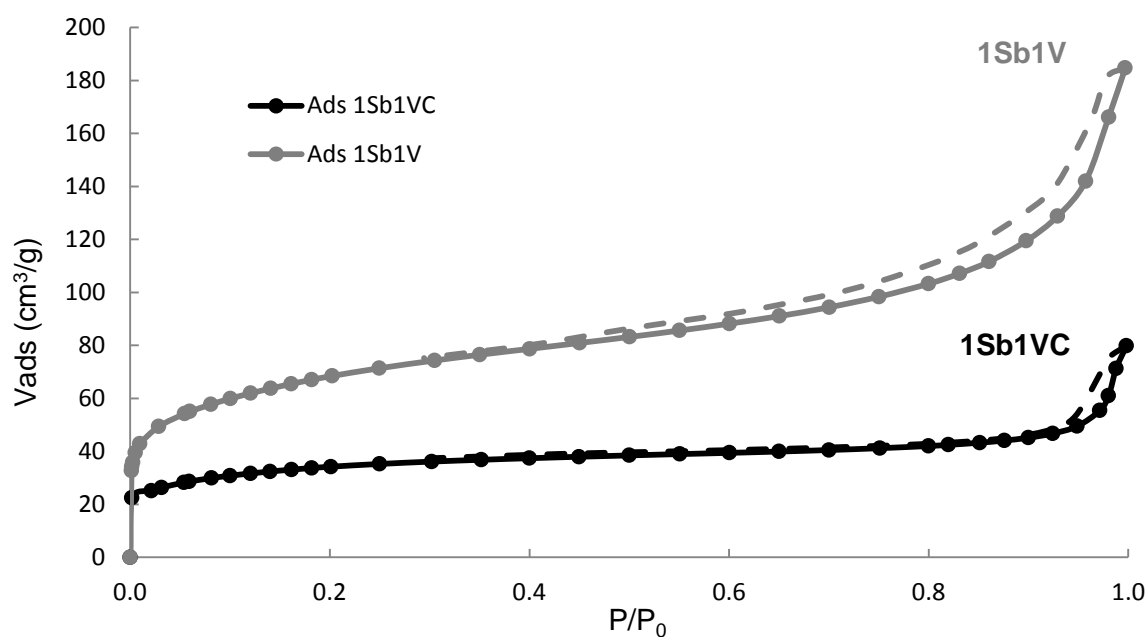
A pressões relativas elevadas, o ramo da adsorção não coincide com a dessorção, o que indica a presença de um fenómeno histerese. Dada a conformação da histerese, esta pode ser classificada do tipo H1, caracterizada por dois ramos quase paralelos. O modelo geométrico para este tipo de mesoporos é o de cilindros abertos nas extremidades. [1]



**Figura 10** – Isotérmica de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da amostra C2500

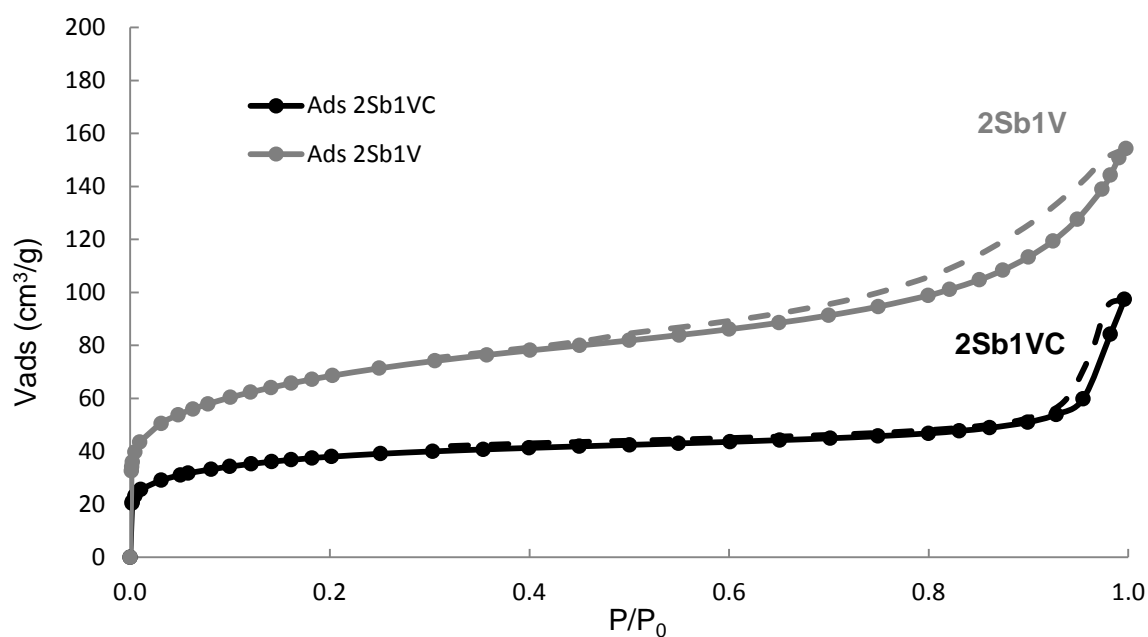
As **Figura 11** e **12**, mostram as isotérmicas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para os catalisadores suportados e calcinados, com razões molares Sb/V de 1 e 2, respectivamente.

Em semelhança ao suporte de carvão activado, as isotérmicas dos catalisadores seguem a mesma forma, com o mesmo tipo de isotérmica. No entanto, observa-se uma redução significativa na quantidade de azoto adsorvido, quando se depositam as fases metálicas. Esta diminuição é consequência da obstrução de grande parte dos poros, pela adsorção dos metais, durante a etapa de deposição da fase activa.



**Figura 11** - Isotérmica de adsorção-dessorção de  $N_2$  das amostras 1Sb1VC e 1Sb1V

Comparando as amostras de calcinado e suportado, é visível, em ambos os catalisadores, um aumento de volume de azoto adsorvido. Este aumento está relacionado com a eliminação de grande parte do carvão activado, após a etapa de calcinação, o que cria alguma microporosidade e bastante mesoporosidade. A estrutura porosa do catalisador 1Sb1VC é mais afectada com a calcinação, do que o 2Sb1VC.



**Figura 12** - Isotérmica de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras 2Sb1VC e 2Sb1V

A **Tabela 5** mostra um resumo com os parâmetros estruturais obtidos em todas as amostras, apartir da análise das isotérmicas de adsorção de azoto e dióxido de carbono.

Quando se deposita a fase activa, existe uma diminuição significativa da área específica de BET. Também é observável uma redução drástica do volume de micro e mesoporos. Estes resultados são consequência da obstrução dos poros, pela deposição dos óxidos de vanádio e antimónio, podendo dizer-se que o catalisador está disperso nos micro e mesoporos do carvão.

Contrariamente a outros autores [16], a calcinação produziu um aumento de área específica. As amostras calcinadas, possuem também um volume microporoso bastante superior relativamente às suportadas. Provavelmente, dado que neste caso se empregou óxidos mistos, a estrutura resultante pode apresentar características estruturais diferentes devido à presença de Sb.

<i>Amostra</i>	Isotérmica de N <sub>2</sub>				Isotérmica de CO <sub>2</sub>	
	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>t</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	A <sub>DR</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
C2500	1010,8	300,9	0,328	0,142	424,8	0,170
1Sb1VC	121,1	16,8	0,050	0,008	113,5	0,045
2Sb1VC	134,8	18,2	0,056	0,008	149,2	0,060
1Sb1V	242,0	95,7	0,072	0,127	159,4	0,064
2Sb1V	239,0	70,1	0,103	0,094	152,8	0,061

**Tabela 5** – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>

### 3.2.2. Química Superficial

#### 3.2.2.1. Espectroscopia Fotoelectrónica de raios X (XPS)

A técnica XPS permite realizar uma análise química da superfície das amostras. A aplicação desta técnica não só proporciona uma análise qualitativa da superfície, indicando que elementos estão presentes na amostra, como também permite uma análise quantitativa, através da integração da área por baixo dos diferentes picos do espectro. Os resultados das concentrações mássicas superficiais, obtidas para as distintas amostras, estão presentes na **Tabela 6**.

Como era de prever, em todas as amostras, excepto as calcinadas, o elemento predominante é o carbono, elemento fundamental da matéria-prima utilizada, seguido do oxigénio e do fósforo, proveniente da activação química do carvão. As concentrações dos restantes elementos, variam de acordo com tratamento realizado sobre as amostras.

Após a deposição das espécies NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> e Sb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, o carvão passa a conter vanádio e antimónio na sua composição química e aumenta também a sua concentração em oxigénio. As amostras com razão mássica Sb/V superior, contêm uma maior concentração de antimónio e uma menor concentração de vanádio na sua constituição, como seria de prever.

A etapa de calcinação elimina grande parte do carvão existente, reduzindo o conteúdo de carbono para uma percentagem mássica inferior a 45%. Como consequência da redução de carbono, as concentrações relativas dos restantes elementos aumentam.

Amostra	%C(1s)	%N(1s)	%O(1s)	%P(2p)	%V(2p3)	%Sb(4d)
C2500	92,3	0,8	6,0	0,9	0	0
1Sb1VC	72,1	1,2	23,5	0,7	0,9	1,6
2Sb1VC	70,5	0,8	25,5	0,7	0,4	2,1
1Sb1V	33,9	2,4	54,6	1,4	2,5	5,2
2Sb1V	42,3	1,5	48,6	1,3	1,1	5,2

**Tabela 6** – Percentagens mássicas superficiais das amostras obtidas através da técnica de XPS

Para obter um conhecimento mais profundo da química superficial das amostras, estudaram-se as regiões correspondentes aos picos de fósforo e vanádio, P(2p) e V(2p), para todas as amostras. Realizou-se a deconvolução dos espectros anteriores, para identificar o tipo de grupos existentes e como estão ligados os elementos.

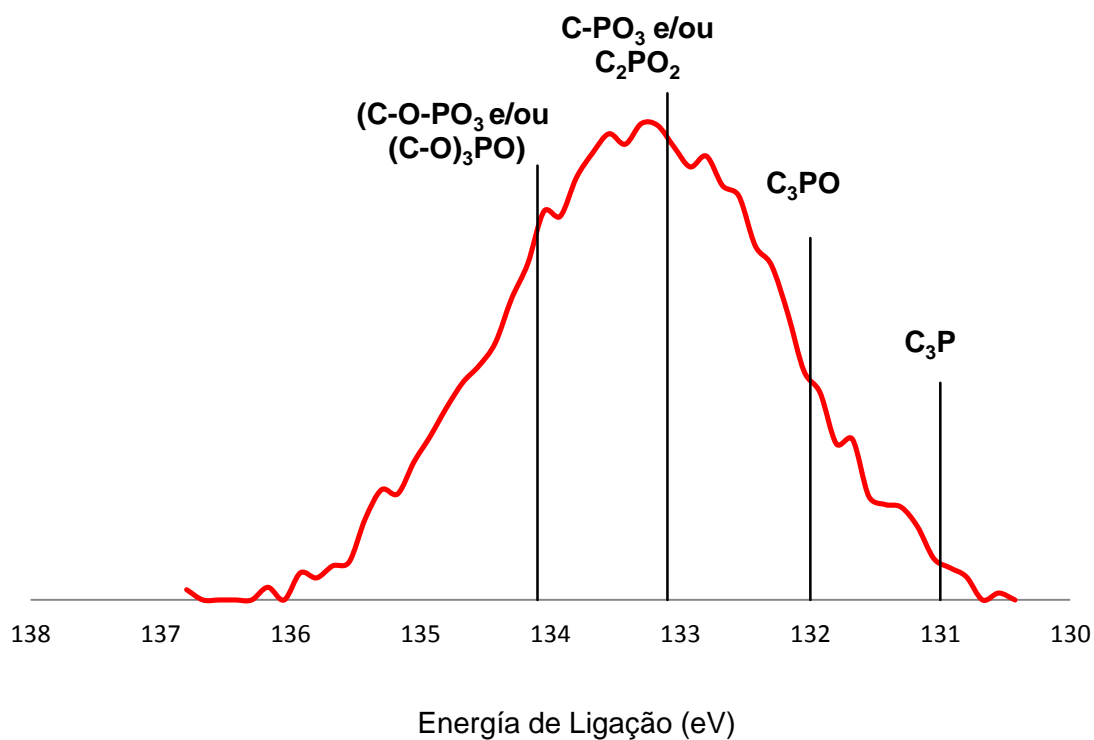
Segundo a bibliografia [8], os grupos funcionais encontrados no espectro de fósforo, e a sua energia de ligação são:

- Grupos C-O-PO<sub>3</sub> e/ou (C-O)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>: 134,0 eV
- Grupos C-PO<sub>3</sub> e/ou C<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>: 133,1 eV
- Grupos C<sub>3</sub>PO: 132,0 eV
- Grupos C<sub>3</sub>P: 131,0 eV

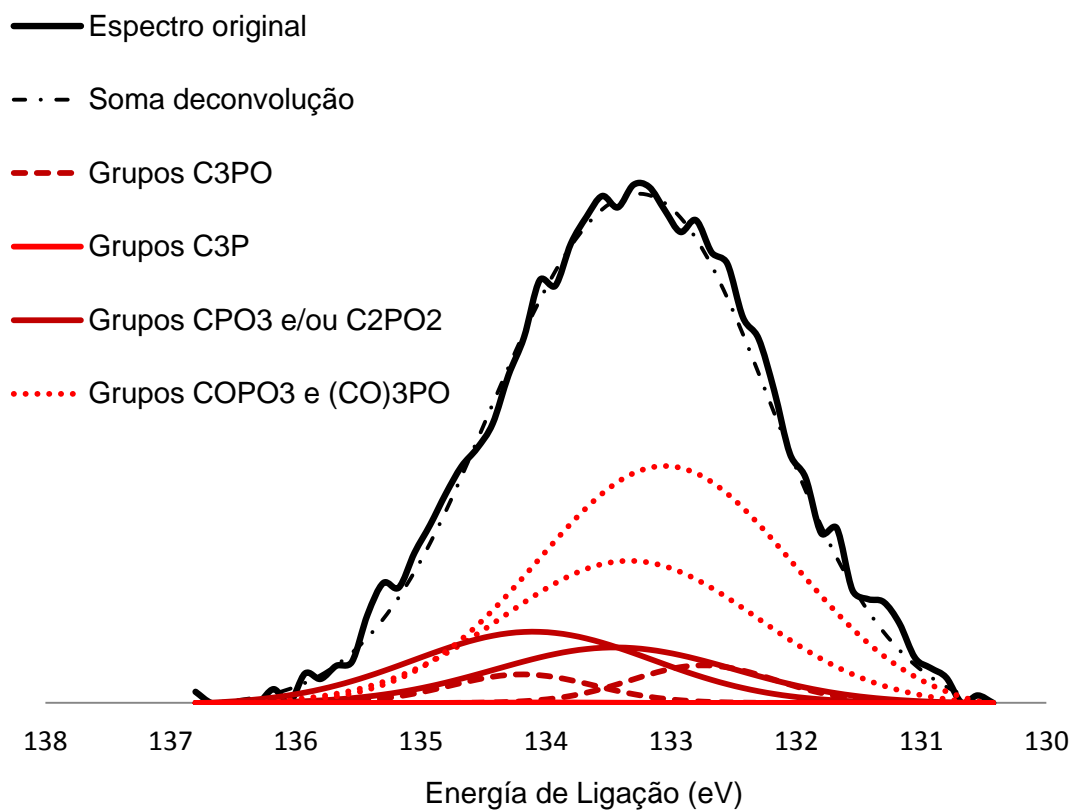
A **Figura 13** mostra o espectro P(2p) da amostra de carvão C2500 e a distribuição dos grupos funcionais presentes. Existe uma grande quantidade dos grupos de fósforo mais oxidados, e uma quantidade mínima, ou até desprezável dos grupos C<sub>3</sub>P.

Na **Figura 14** está representada a deconvolução do espectro de fósforo da amostra C2500. O espectro contém um total de 8 bandas, uma vez que estão presentes 4 grupos funcionais de fósforo, e o ajuste é realizado com mais 4 bandas duplicadas das originais.



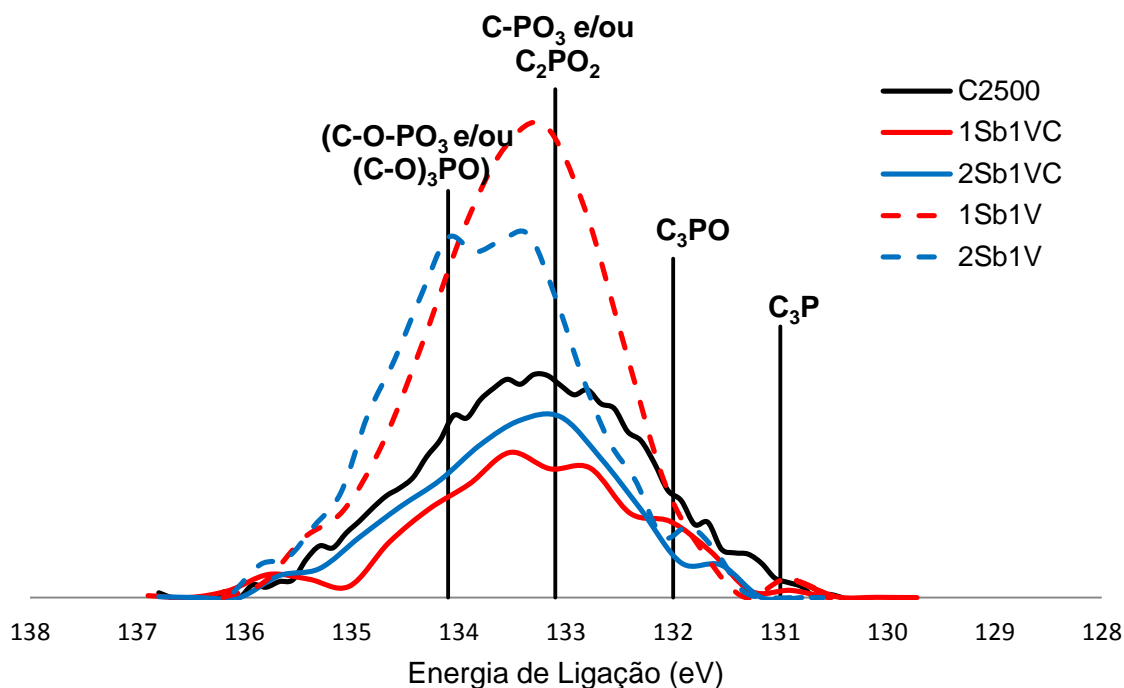


**Figura 13** – Espectro XPS da região P(2p) da amostra C2500



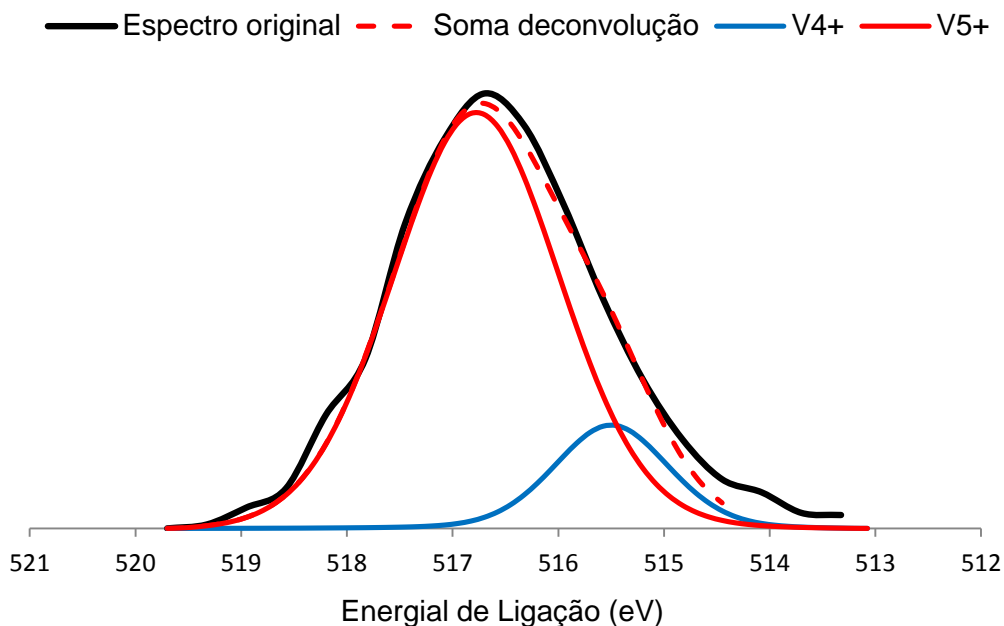
**Figura 14** – Deconvolução da região P(2p) para a amostra C2500

A partir da **Figura 15**, é possível comparar os espectros de fósforo, P(2p), obtidos para todas as amostras. Nas calcinadas, assinaladas a tracejado, é evidente que houve um deslocamento dos espectros, para energias de ligação superiores, sugerindo a formação de grupos de fosfato mais oxidados na etapa de calcinação. Os picos também são mais intensos, indicando uma maior quantidade desses grupos, relativamente ao C2500 e às amostras suportadas.



**Figura 15** – Deconvolução da região P(2p) para todas as amostras

Os espectros de vanádio, V(2p), foram analisados de forma detalhada. A **Figura 16** mostra um exemplo da deconvolução do vanádio, correspondente à amostra 2Sb1V. A deconvolução deste espectro origina duas bandas, uma para uma energia de ligação superior, em torno dos 517,1 eV, que corresponde às espécies  $V^{5+}$  e outra banda para uma energia de ligação inferior, em torno dos 516,1 eV, que se associa a espécies  $V^{4+}$ . [8]



**Figura 16** – Deconvolução da região V(2p) para a amostra 2Sb1V

Com base na deconvolução do espectro de vanádio, podemos saber a contribuição em percentagem das espécies presentes, e também a sua razão  $V^{4+}/V^{5+}$ . A **Tabela 7** mostra o resultado obtido da deconvolução.

As espécies  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  são bastante sensíveis, uma vez que se oxidam e reduzem com facilidade. Segundo a bibliografia, a fase  $V^{4+}$  é a espécie mais indicada para a reacção de desidrogenação oxidativa. [16] [13]

Podemos observar, que todos os catalisadores possuem uma quantidade considerável da fase  $V^{4+}$ , contudo, esta espécie existe em maior quantidade nos catalisadores com razão molar Sb/V igual a 1.

<i>Amostra</i>	% $V^{4+}$	EL ( $V^{4+}$ )	% $V^{5+}$	EL ( $V^{5+}$ )	$V^{4+}/V^{5+}$
1Sb1VC	30,4	516,3	69,6	517,3	0,4
2Sb1VC	14,4	515,6	85,6	517,0	0,2
1Sb1V	28,6	515,8	71,5	517,3	0,4
2Sb1V	15,1	515,5	84,9	516,8	0,2

**Tabela 7** – Distribuição das espécies de vanádio obtida por deconvolução do espectro V(2p)

### 3.2.2.2. Difracção de raios X (XRD)

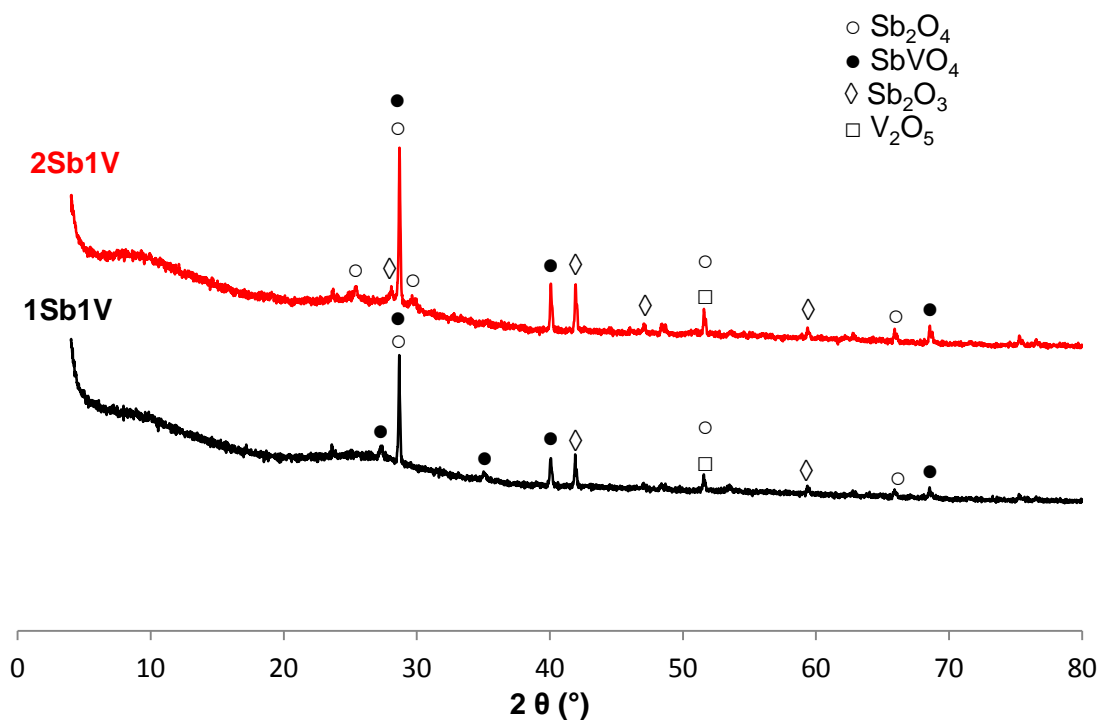
Realizaram-se ensaios de difracção de raios X sobre os catalisadores frescos, suportados e calcinados, para poder identificar as possíveis estruturas cristalinas presentes.

A **Figura 17** mostra os difractogramas das duas amostras obtidas, após a etapa de calcinação. Os espectros mostram algum ruído, o que poderá ser consequência da grande quantidade de material amorfo e cristalino presente. No entanto, ambos os catalisadores apresentam picos bem visíveis. Alguns investigadores, associam os picos representados neste difractograma, às espécies  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbVO}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , cujos espectros de referência, estão presentes na base de dados do *International Centre for Diffraction Data*. [17] [18] [19]

Segundo alguns autores, a forma rútilica,  $\text{SbVO}_4$ , é a espécie mais activa nestes catalisadores, para a desidrogenação oxidativa do propano. A interacção Sb-V, permite uma melhor selectividade para o propileno, sem interferir na actividade do sistema catalítico. Este facto, poderá estar relacionado com ciclo redox existente entre as espécies  $\text{V}^{5+}$  dispersas e os centros activos reduzidos ( $\text{V}^{4+}$ ) da forma rútilica. Esta interacção, permite que as espécies isoladas permaneçam dentro da rede de espécies rútilicas, o que é importante para a oxidação selectiva do propano a propileno. [20] [13] Alguns autores, referem que a forma rútilica é geralmente formada a partir de misturas equimolares de vanádio e antimónio, aumentando com a razão Sb/V. [19]

Observando os espectros das amostras, é visível a existência de picos mais acentuados que outros. O pico mais intenso, em  $2\theta = 29,0^\circ$ , corresponde às fase  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  e à forma rútilica  $\text{SbVO}_4$ . [13] Este pico é mais alto na amostra 2Sb1V, uma vez que possui maior quantidade de antimónio. Existem dois picos, não tão intensos como o anterior, mas com alguma relevância, correspondentes a  $\text{SbVO}_4$  e à espécie  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , a  $40,5^\circ$  e  $43,0^\circ$ , respectivamente. [18] [17] Embora o pico mais acentuado da forma rútilica, esteja presente na amostra 2Sb1V, existe uma maior quantidade de picos desta espécie no catalisador 1Sb1V.

A espécie  $\text{V}_2\text{O}_5$  parece existir principalmente em catalisadores ricos em vanádio e é pouco presente em catalisadores com uma razão Sb/V equimolar, ou até, praticamente inexistente, em amostras ricas em antimónio. Ao contrário da fase  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , cujas concentrações são superiores em catalisadores ricos em antimónio. [13] Observando o difractograma, é de notar que existe um pequeno pico constituído pelas duas espécies,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Contudo, o pico mais comum da espécie  $\text{V}_2\text{O}_5$  situado a  $2\theta = 20^\circ$  [17], não está presente, o que significa que a espécie é praticamente inexistente, indicando que o catalisador está bem disperso e que não se colocou demasiado vanádio na deposição da fase activa.



**Figura 17** – Difractograma de raios X para as amostras calcinadas

Os espectros correspondentes aos catalisadores suportados, 1Sb1VC e 2Sb1VC, representados na **Figura 18**, são praticamente planos, sem nenhum pico identificável. Sugerindo a presença de cristalites com tamanho inferior à detecção do aparelho, ou mesmo à ausência de estruturas cristalinas. Isto significa, que a etapa de calcinação foi responsável pela formação da maior parte das formas cristalinas presentes nos catalisadores calcinados.

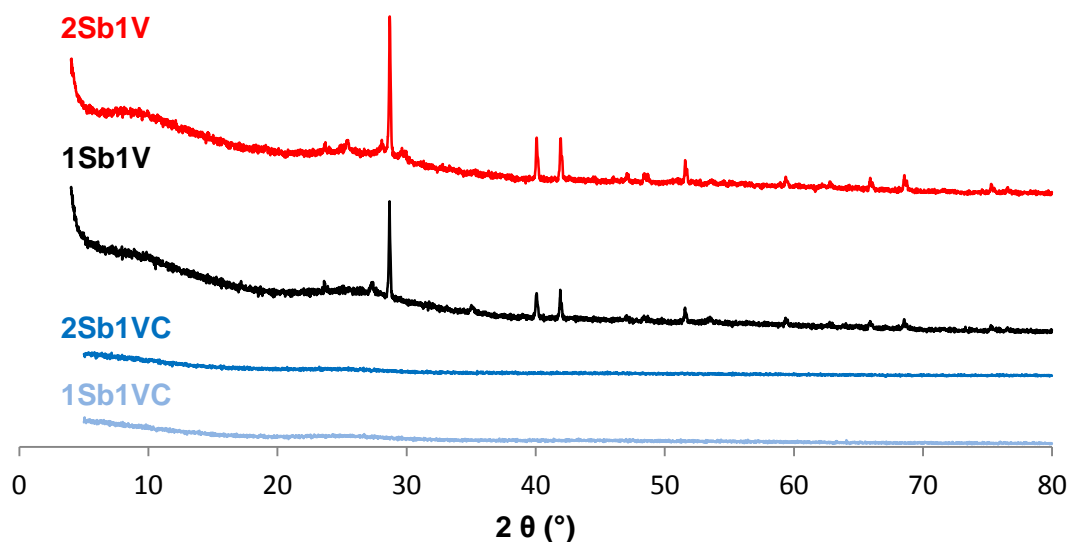


Figura 18 – Difractograma de raios X para todas as amostras

### 3.2.3. Resistência à Oxidação

A resistência à oxidação do suporte de carvão e dos catalisadores suportados, foi analisada por termogravimetria. As curvas obtidas, estão ilustradas na **Figura 19**, onde se representa a perda de massa da amostra normalizada, em função da temperatura, em atmosfera de ar.

Um dos principais problemas, que limitam a utilização de carvões activados em algumas aplicações, tem que ver com a sua baixa resistência à oxidação. Um dos métodos mais promissores para aumentar esta resistência, é dopar os carvões com fósforo, tornando-os mais resistentes à oxidação.

A TG do C2500 mostra a estabilidade do carvão até cerca de 500 °C, temperatura a partir da qual se começa a queimar. O pequeno decréscimo inicial, está relacionado com a humidade ainda presente no carvão, que é eliminada rapidamente. O ligeiro aumento de massa, antes de atingir a temperatura crítica, corresponde à adsorção de oxigénio existente no fluxo de ar, por parte de alguns centros activos, aumentando a massa da amostra. A partir dos 800 °C, já se queimou praticamente todo o carvão existente, restando 2% de cinzas.

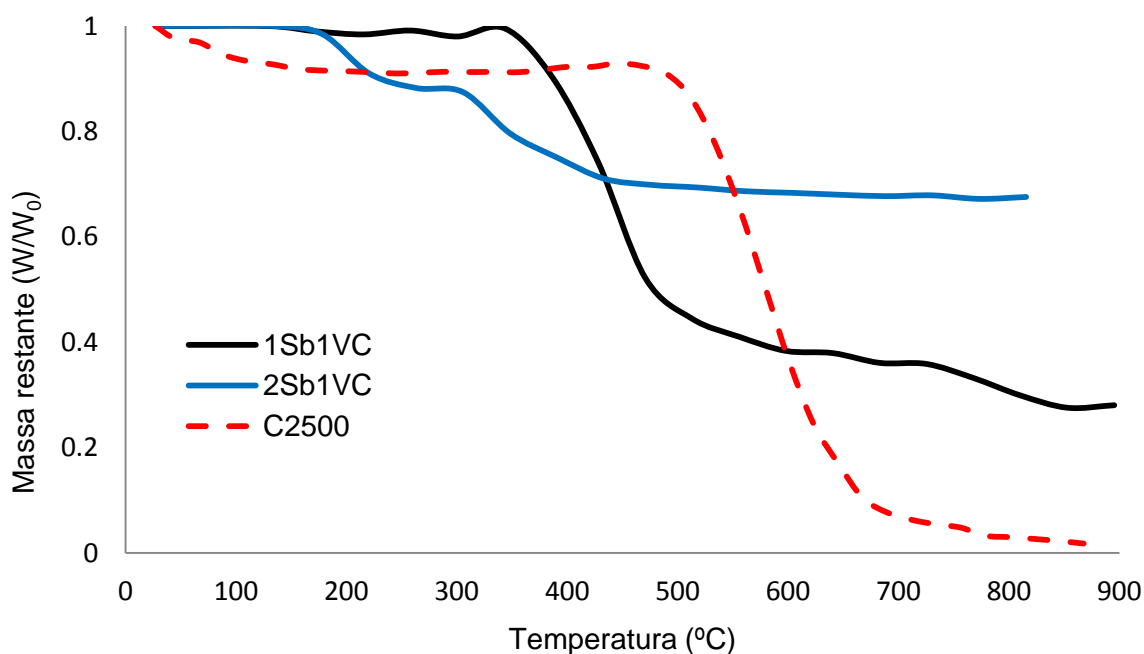
Representou-se a curva TG do C2500, juntamente com as curvas dos catalisadores, para ver o efeito do antimónio e vanádio, na resistência à oxidação. Como consequência da

impregnação, é de notar, que a resistência à oxidação diminui drasticamente. Este facto pode ser explicado pela presença de vanádio e antimónio, que actuam como catalisadores na reacção de gasificação do carvão. [15]

Analisando a curva do 1Sb1VC, observa-se que o catalisador é estável até cerca dos 350 °C. Já o 2Sb1VC, começa a perder massa a partir dos 180 °C. O que poderá ser consequência de uma maior concentração de antimónio, para a mesma dispersão (4 nm<sup>2</sup>/g<sub>C2500</sub>), tornando o catalisador menos resistente à oxidação.

Os catalisadores apresentam uma diferença apreciável na quantidade de cinzas restantes do ensaio termogravimétrico. O 2Sb1VC, por conter uma maior percentagem de antimónio na sua constituição, é mais pesado, deixou uma maior quantidade de cinzas no final (68 %). Na amostra 1Sb1VC, obtem-se um conteúdo total de cinzas de cerca de 30%, cerca de metade do anterior. Este valor é inferior à percentagem total de antimónio e vanádio presente na amostra (57 %), indicando que a amostra possui uma maior percentagem de carvão do que o esperado.

A partir das curvas TG, podemos concluir, para ambos os catalisadores suportados, que a sua utilização é limitada a temperaturas elevadas. Desde modo, torna-se necessária a etapa de calcinação, para eliminar o carvão existente no catalisador, permitindo a utilização destes catalisadores na reacção de desidrogenação oxidativa do propano, que segundo a bibliografia, é favorecida a temperaturas iguais ou superiores a 350 °C. [6]



**Figura 19** – Curvas termogravimétricas do suporte C2500 e dos catalisadores suportados

### 3.2.4. Morfologia Superficial

#### 3.2.4.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Estudou-se a morfologia superficial das amostras de cada etapa do processo de preparação, através da técnica de microscopia electrónica de varrimento (SEM), descrita na metodologia experimental deste trabalho.

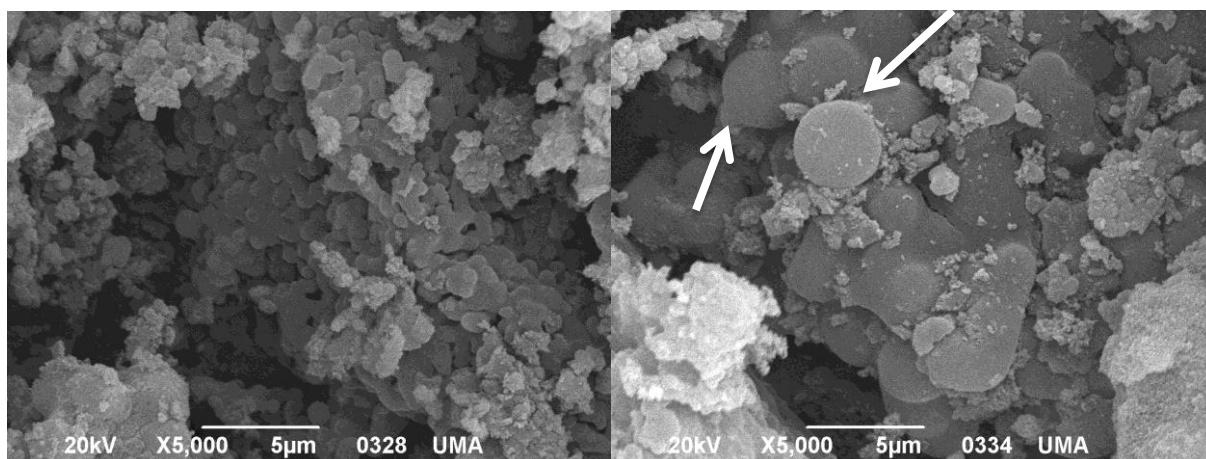
Na **Figura 20**, mostra-se a micrografia realizada sobre a amostra final de carvão activado, C2500, obtida na etapa de preparação do suporte catalítico. É observável a presença de microesferas, de tamanho variável, da ordem dos nanómetros e micrómetros. A origem destas esferas, é consequência do tratamento hidrotermal a 200 °C, durante 16h. [21]

A morfologia esférica, especialmente às esferas ocas, é um dos pontos mais interessantes desta preparação, dadas as inúmeras aplicações, não só na catálise, mas também noutras áreas, como no transporte de moléculas. [22]

Quando a solução aquosa da celulose é tratada hidrotermicamente, as cadeias da celulose hidrolisam. Neste ponto, os iões  $H_3O^+$  gerados pela autodissociação das moléculas de água, catalisam a hidrólise da celulose, originando diferentes tipos de oligómeros e glucose. Os oligómeros resultantes também hidrolisam, formando monómeros, que através de reacções de desidratação e fragmentação, formam produtos solúveis em água. De seguida, através de polimerizações ou reacções de condensação, formam-se polímeros solúveis. Por fim, estes polímeros, sujeitos a reacções de aromatização, formam núcleos de pequenas cadeias, que mais tarde dão origem a microesferas. Dada à estrutura química envolvida, a esfera contém um interior hidrofóbico e uma cobertura hidrofílica. [21]

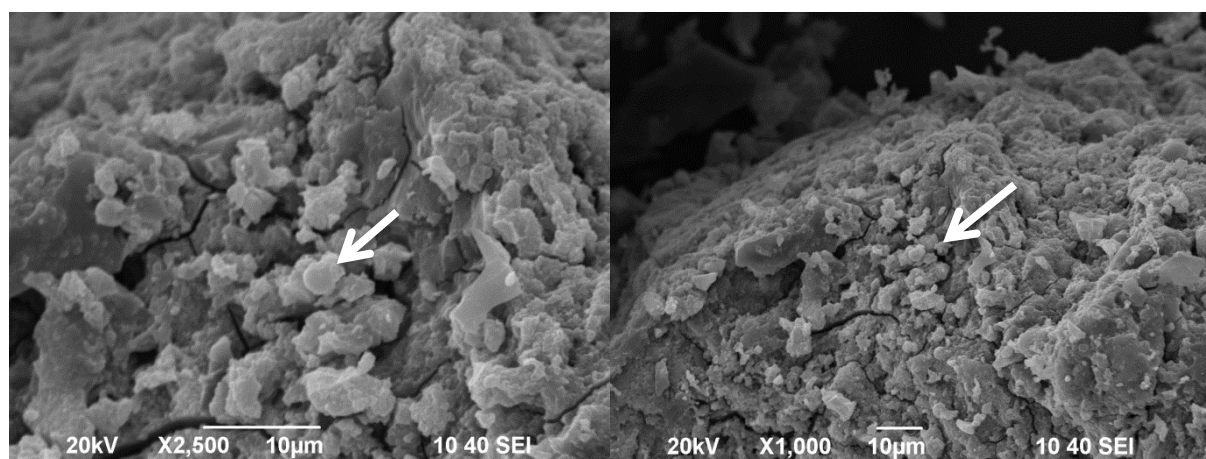
Contudo, a presença do agente activante, ácido fosfórico, durante o tratamento hidrotermal, implica uma diminuição na formação de esferas e é responsável pela sua fusão. Após a etapa de carbonização, quando se desenvolve a estrutura porosa, à temperatura de 500 °C, o tamanho das esferas reduz significativamente. [15] As esferas resultantes, apresentam diâmetros variáveis, desde 0,5 a 5 µm.



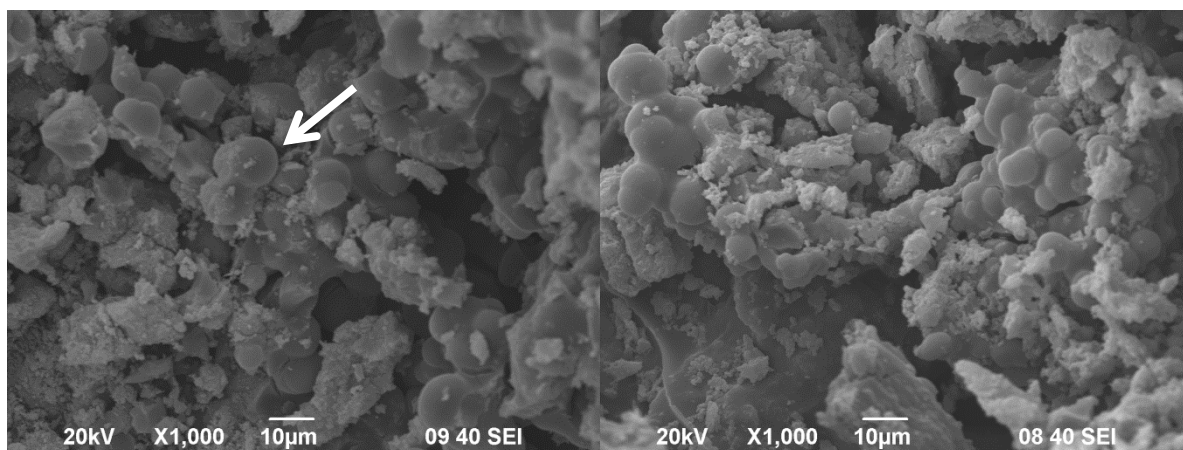


**Figura 20** – Micrografia SEM da amostra C2500

Após a preparação do carvão C2500, depositou-se o vanádio e o antimônio no suporte, resultando esferas cobertas com os cristais óxidos. As **Figura 21** e **22** ilustram os catalisadores suportados, 1Sb1VC e 2Sb1VC respectivamente.

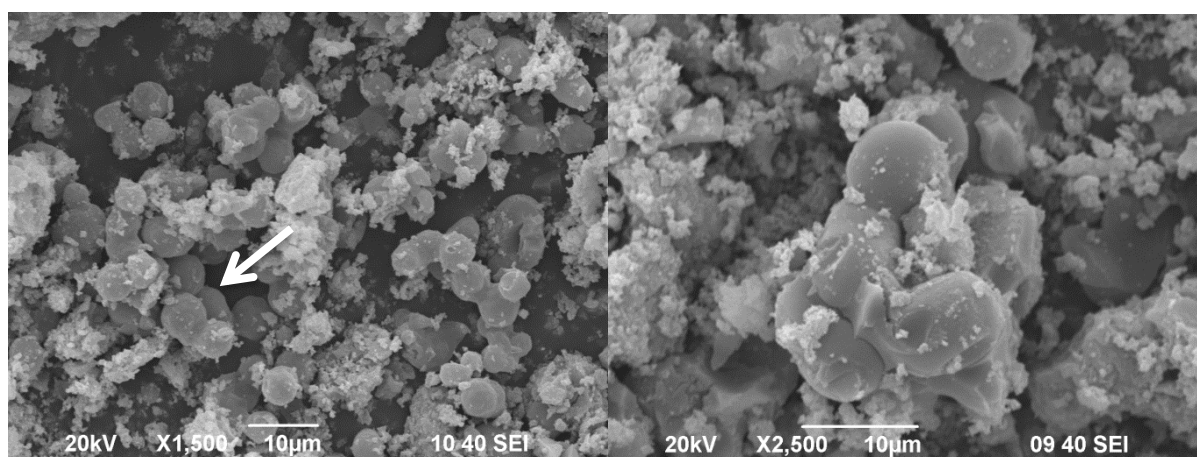


**Figura 21** – Micrografia SEM da amostra 1Sb1VC

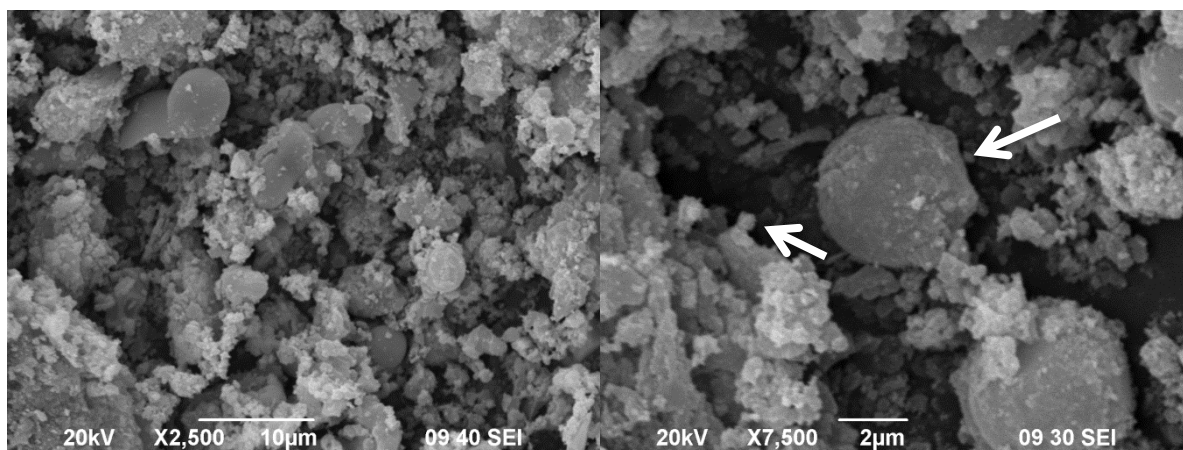


**Figura 22** – Micrografia SEM da amostra 2Sb1VC

A seguir à etapa de calcinação das amostras, obtemos algumas esferas desagregadas, como é visível nas **Figuras 23 e 24**, que representam respectivamente os catalisadores 1Sb1V e 2Sb1V. É visível a formação de cristalites na superfície das esferas, o que está de acordo com os resultados obtidos na difracção de raios X. Como consequência da calcinação, grande parte do carvão é eliminado, produzindo-se esferas ocas de óxidos de vanádio e antimónio. [15] No entanto, não foi possível captar uma imagem que ilustrasse tal facto.



**Figura 23** – Micrografia SEM da amostra 1Sb1V



**Figura 24** – Micrografia SEM da amostra 2Sb1V

Realizou-se uma microanálise de energia de dispersão de raios X (EDS) nas amostras calcinadas, 1Sb1V e 2Sb1V. O EDS fornece dados relativos à composição em peso dos elementos presentes nas amostras. A **Tabela 8** mostra os resultados obtidos.

<i>Amostra</i>	%C	%O	%P	%V	%Sb
1Sb1V	22,2	21,6	1,4	18,1	36,7
2Sb1V	40,5	20,1	0	6,1	33,3

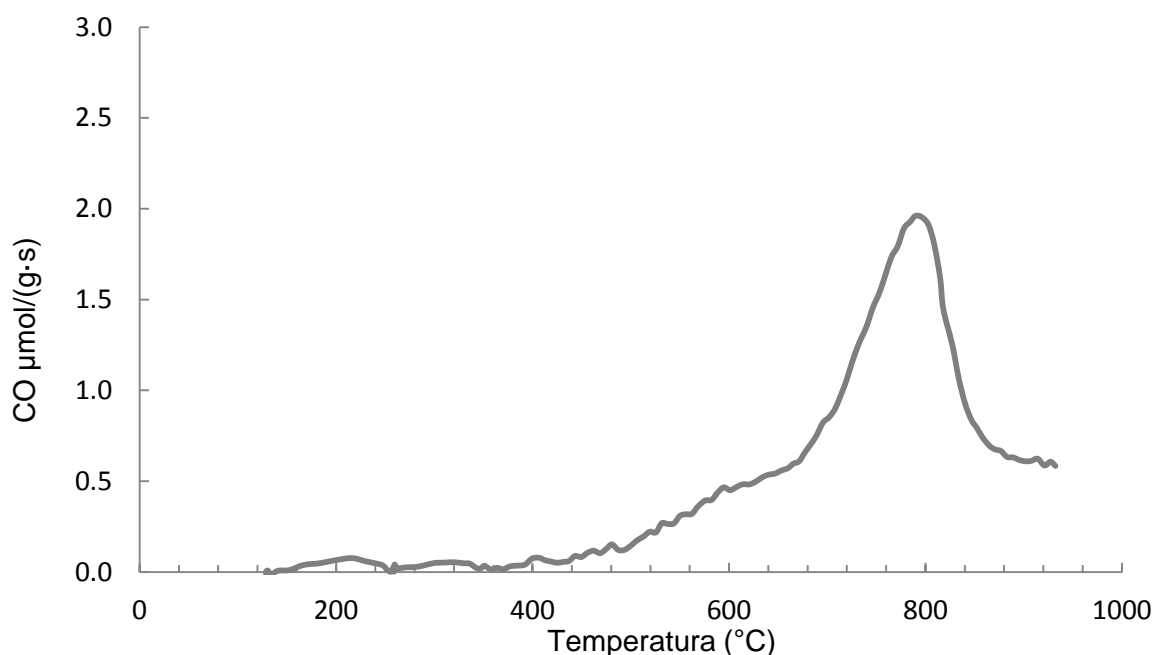
**Tabela 8** – Composição em percentagem de massa das amostras calcinadas obtida por EDS

Como era de esperar, os valores representados na tabela são parecidos com os resultados obtidos na análise XPS. Comprova-se a existência de carbono nas amostras calcinadas. A diferente razão entre o antimónio e vanádio é visível nos diferentes catalisadores.

### 3.2.5. Termodesorção a Temperatura Programada (TPD) de CO e CO<sub>2</sub>

Geralmente, os carvões activados dessorvem a maior parte do CO a temperaturas elevadas ( $T > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). [11] O suporte C2500, cuja curva da TPD está ilustrada na **Figura 25**, dessorve uma grande quantidade de CO a temperaturas próximas dos  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Está reportado na bibliografia, que a activação com ácido fosfórico origina uma grande quantidade de grupos estáveis a elevadas temperaturas, que só dessorvem CO a temperaturas relativamente elevadas. [23] É de notar, que existe uma pequena quantidade

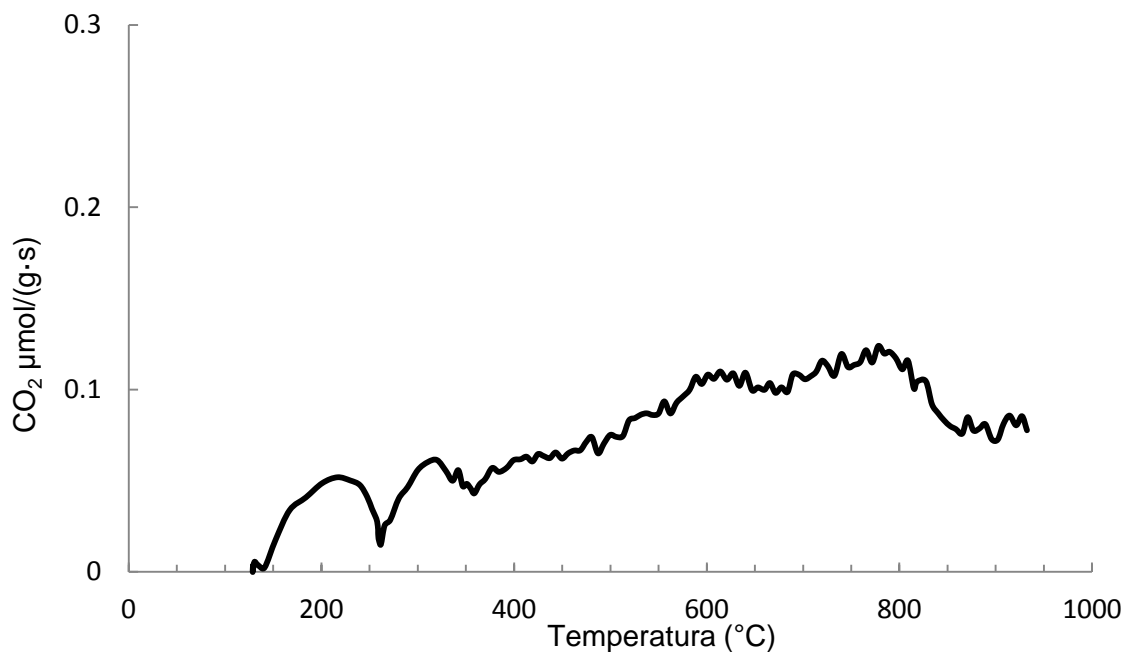
de CO que é dessorvido a baixas temperaturas ( $T < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Tal facto, poderá ser consequência da decomposição de grupos anidridos, fenólicos e éteres. [11]



**Figura 25** – Curva TPD do CO

A curva de  $\text{CO}_2$ , ilustrada na **Figura 26**, mostra quantidades dessorvidas mais baixas, comparativamente à curva de CO, o que indica uma baixa presença dos grupos de superfície correspondentes a esta dessorção. Segundo a bibliografia, a dessorção de  $\text{CO}_2$  está relacionada com a existência de grupos carboxílicos, lácticos e anidridos. A subida ligeira na curva de  $\text{CO}_2$  poderá também, estar relacionada com possíveis reacções secundárias entre o CO e os complexos e os complexos de oxigénio existentes na superfície. [11]

Existe um primeiro pico de  $\text{CO}_2$ , entre 150  $^{\circ}\text{C}$  e 250  $^{\circ}\text{C}$ , que em parte, poderá ser atribuído a grupos carboxílicos. A evolução crescente na curva, entre os 250  $^{\circ}\text{C}$  e os 650  $^{\circ}\text{C}$ , poderá indicar também a presença de alguns anidridos e lactonas. [12] Apartir dos 650  $^{\circ}\text{C}$  o aumento da curva corresponde às reacções secundárias, referidas anteriormente.



**Figura 26** – Curva TPD do  $\text{CO}_2$

As quantidades totais de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , libertadas durante a análise da TPD, foram obtidas por integração das áreas por baixo das curvas e estão sumarizadas na **Tabela 9**.

Composto	Quantidade libertada	
	mmol/g <sub>amostra</sub>	mg/g <sub>amostra</sub>
$\text{CO}$	934,7	26172,9
$\text{CO}_2$	167,2	7356,1
$\text{O}_2$	1269,1	20305,8

**Tabela 9** – Quantidades libertadas de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , no ensaio da TPD

Na **Tabela 10**, estão também sumarizadas as massas iniciais, finais e a quantidade de amostra perdida nesta análise.

Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Massa perdida (mg)
100	14,9	85,1

**Tabela 10** – Massas iniciais, finais e perdida no ensaio da TPD

### 3.2.6. Desidrogenação Oxidativa do Propano

A actividade e selectividade, são as duas propriedades mais importantes num sistema catalítico. Como tal, escolheu-se a reacção de desidrogenação oxidativa do propano, para estudar a actividade catalítica das amostras calcinadas.

Realizaram-se várias experiências, em que as condições estão representadas na **Tabela 11**. Fez-se a maior parte do estudo cinético com catalisador 1Sb1V, que se revelou, através dos vários métodos de caracterização, o mais promissor neste sistema reaccional.

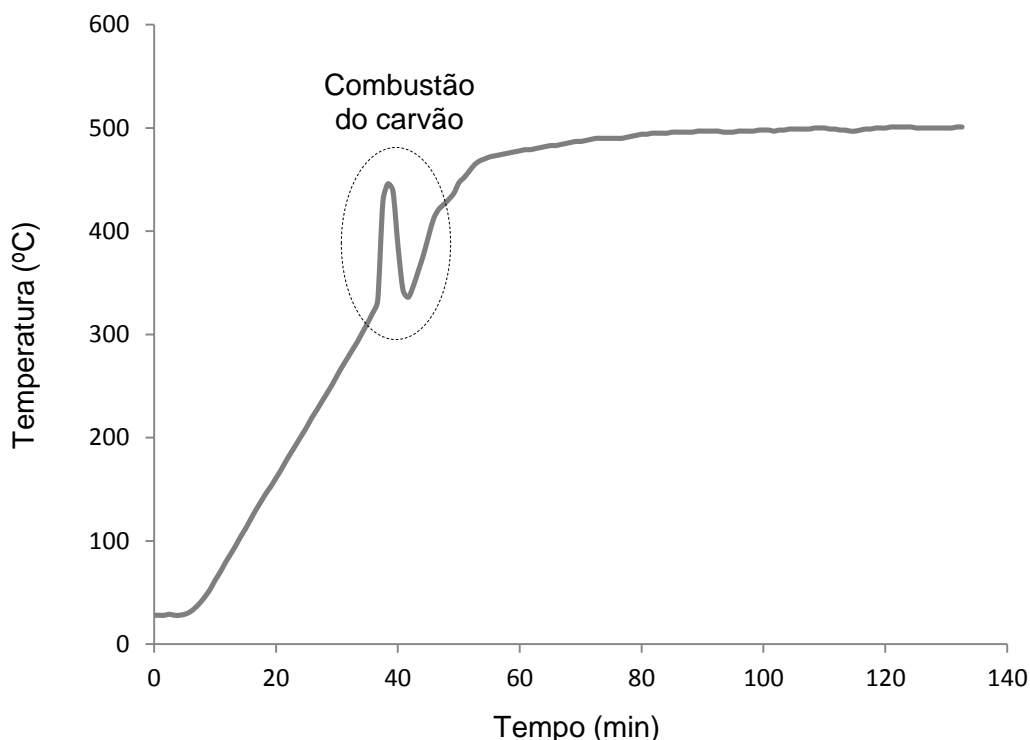
Exp.	Catalisador	O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> /He	F (ml/min)	W (mg)	$\tau$ (g <sub>cat</sub> ·s/ml)	SiC (mg)
1	1Sb1V	0,5	2	40	50	0,075	-
2	1Sb1V	0,5	2	40	50	0,075	100
3	1Sb1V	0,5	2	100	80	0,048	-
4	1Sb1V	0,5	2	50	100	0,12	200
5	1Sb1V	0,5	2	100	80	0,048	160
6	1Sb1V	0,25	2	100	50	0,12	100
7	1Sb1V	0,10	2	100	50	0,12	100
8	2Sb1V	0,10	2	100	50	0,12	100
9	-	1	2	40	-	0,075	100

**Tabela 11** – Experiências realizadas no estudo cinético dos catalisadores calcinados

A técnica de XPS revelou uma percentagem apreciável de carbono nos catalisadores calcinados, que é indesejável no presente estudo cinético, uma vez que se pretende estudar a actividade catalítica, a temperaturas iguais e superiores a 500 °C. A elevadas temperaturas e na presença de oxigénio, o carvão queima, libertando CO e CO<sub>2</sub>, que também são produtos da desidrogenação oxidativa do propano.

Assim, para se certificar que o CO e CO<sub>2</sub> são produtos da reacção e não da combustão do carvão presente no catalisador, aqueceu-se o reactor até 500 °C, passando uma corrente gasosa de ar e hélio, com uma razão molar O<sub>2</sub>/He igual a 2.

A **Figura 27** representa a evolução da temperatura em função do tempo, na Experiência 1. É observável um aumento inesperado da temperatura, a partir dos 320 °C, que poderá estar associado a uma grande libertação de calor. Este aumento brusco de temperatura é consequência do calor libertado pela combustão do carvão existente no catalisador.



**Figura 27** – Evolução da temperatura durante o aquecimento do reactor na presença de ar, até 500 °C

Como tal, queimou-se o carvão existente no catalisador em qualquer uma das experiências, libertando todo o CO e CO<sub>2</sub> provenientes da combustão.

Após a queima, estabilizaram-se as concentrações de entrada no bypass, ajustou-se o caudal de ar, propano e hélio, para garantir as razões molares pretendidas. De seguida, iniciou-se a reacção, fazendo passar as concentrações experimentais pelo reactor a 500 °C. Ao fim de se registar alguns pontos experimentais, aumentou-se a temperatura até 600 °C, com uma velocidade de 10 °C/min, registando-se valores a 550 °C, 575 °C e 600 °C.

Com o aquecimento do forno acima de 500 °C, a temperatura no interior do reactor tornou-se um pouco instável e difícil de controlar. Assim, resolveu-se utilizar SiC como regulador, para tentar evitar as oscilações na temperatura.

Como é referido no capítulo introdutório deste projecto, os produtos principais da desidrogenação oxidativa do propano, são o propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e hidrogénio (H<sub>2</sub>). Contudo, produz-se dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), como consequência da reacção de oxidação parcial do propileno, e também se formam outros produtos como o metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) e etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), que são consequência da quebra das cadeias de hidrocarboneto, a temperaturas elevadas.

A realização das várias experiências (ver Anexos), permitiu determinar quais as condições óptimas de operação e escolher o melhor catalisador a ser utilizado, no presente estudo da reacção de desidrogenação oxidativa do propano. A **Tabela 12** mostra os resultados obtidos na Experiência 7, com a amostra 1Sb1V, para uma razão molar  $O_2/C_3$  de 0,10, para um caudal total de 100 ml/min e um tempo espacial de 0,12 g<sub>cat</sub>.s/ml.

Temperatura °C	Conversão % $C_3H_8$	Selectividade %						Rendimento % $C_3H_6$
		$C_3H_6$	$CO_2$	CO	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	
500	1,2	71,2	7,1	16,1	0,2	4,5	1,0	1,0
550	2,4	75,8	4,0	5,7	3,8	1,0	9,7	1,8
575	6,9	63,5	3,2	9,0	6,9	0,4	17,0	4,4
600	40,7	50,7	3,2	6,9	11,4	0,6	27,2	20,6

**Tabela 12** – Dados de conversão e selectividade da desidrogenação oxidativa do propano, sobre 1Sb1V, entre 500 a 600 °C, com ratio molar de  $O_2/C_3$  igual a 0,10, fluxo total de 100 ml/min e tempo espacial de 0,12 g<sub>cat</sub>.s/ml

Os resultandos indicam que estes catalisadores, anteriormente utilizados na amoxidação do propano [18], são activos neste sistema reaccional.

A conversão de propano atinge os valores mais altos para a temperatura de 600 °C, com um valor médio no estado estacionário de 40,65%. Contudo, a esta temperatura, a percentagem de erro associada à conversão calculada é elevadíssima (cerca de 13%), indicando que o valor real de conversão é inferior ao calculado. Este aumento desproporcional de conversão, poderá estar associado à formação de outros produtos, que não foram contabilizados na preparação do cromatógrafo. Assim, os valores experimentais mais fidedignos, com conversão e selectividade mais elevadas, correspondem à temperatura de 575 °C, ou seja, um rendimento de 4,39 %.

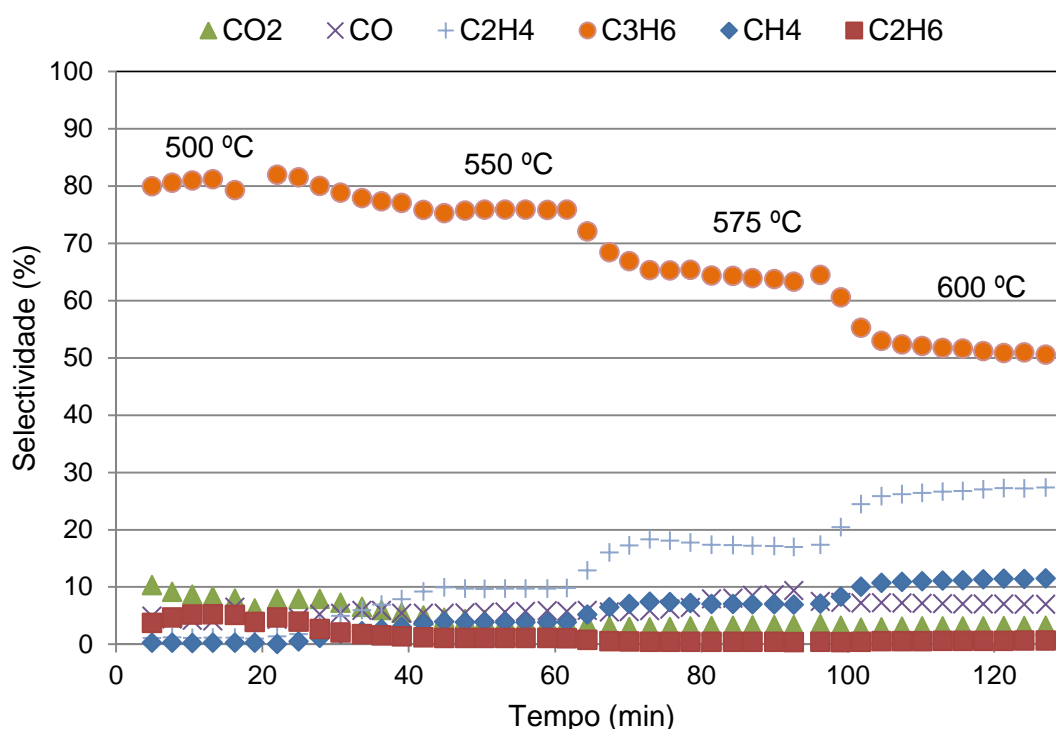
Segundo autores como Cavani, Ballarini e Cericola, o melhor rendimento de propileno até agora obtido, à temperatura de 550 °C, na desidrogenação oxidativa do propano, com catalisadores à base de vanádio, é de cerca de 28 %, como uma selectividade de 68,5 % para o propileno. O catalisador utilizado, V-MCF, consiste em óxido de vanádio suportado numa espuma de sílica mesoporosa. [4]

Buyevskaya e Wolf, conseguem atingir um rendimento de 17,4 %, à temperatura de 500 °C, com catalisadores óxidos de vanádio, suportados em sílica MCM-48. [24]

D'Ippolito e Bañares prepararam catalisadores V-Sb/ZrO<sub>2</sub>, com uma razão atómica Sb/V igual 1. Realizaram o estudo cinético a temperaturas compreendidas entre os 340 e 640 °C. Obtiveram um rendimento de 5,3 % e uma selectividade de 15 % para o propileno. [18]



A evolução da selectividade do propileno e dos restantes produtos da reacção, está representada na **Figura 29**. É visível um decréscimo gradual na selectividade do propileno, com o aumento de temperatura. Por outro lado, as selectividades do etileno e metano aumentam, o que é consequência da quebra da cadeia do propileno a elevadas temperaturas.



**Figura 28** – Evolução da selectividade dos produtos durante a reacção

Por fim, realizou-se a última experiência com o catalisador 2Sb1V, com as melhores condições resultantes do estudo cinético. Como já era esperado, este catalisador é menos activo que o 1Sb1V. Isto deve-se ao facto de possuir uma menor quantidade de espécies  $V^{4+}$  e de formas rútilicas, como foi observado anteriormente, na análise XPS e na difracção de raios X. A **Tabela 13** mostra os resultados obtidos com a amostra 2Sb1V, para uma razão molar  $O_2/C_3$  de 0,10, para um caudal total de 100 ml/min e um tempo espacial de 0,12  $g_{cat} \cdot s/ml$ .

Temperatura °C	Conversão % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Selectividade %						Rendimento % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
500	1,1	38,8	49,7	8,3	0,1	2,0	0,9	0,4
550	1,3	56,5	28,7	5,7	2,2	0,9	6,0	0,7
575	4,8	58,8	17,3	4,7	5,3	0,3	13,7	2,8

**Tabela 13** - Dados de conversão e selectividade da desidrogenação oxidativa do propano, sobre 2Sb1V, entre 500 a 600 °C, com ratio molar de O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> igual a 0,10, fluxo total de 100 ml/min e tempo espacial de 0,12 g<sub>cat</sub>.s/ml

## 4. CONCLUSÃO

A celulose, para além do seu baixo custo e abundância, revelou ser um material bastante promissor como fonte de carbono na preparação de esferas de carvão activado.

A carbonização hidrotermal, demonstrou ser um processo bastante eficaz na obtenção de materiais de carbono com morfologia esférica, mesmo na presença de ácido fosfórico. A forma esférica manteve-se depois da calcinação.

Quando se deposita a fase activa, os óxidos metálicos ficam dispersos pelos micro e mesoporos do carvão. A calcinação produz um aumento da área específica, ao contrário do esperado. Os parâmetros estruturais obtidos são bastante interessantes, nomeadamente, a área específica das amostras calcinadas.

Segundo a difracção de raios X, as amostras calcinadas revelam a presença de uma estrutura cristalina bastante desenvolvida, onde estão presentes as espécies mais activas (forma rutilo,  $\text{SbVO}_4$ ) para a desidrogenação oxidativa do propano. Nas amostras suportadas, os picos não são visíveis, porque os óxidos ocuparam os micro e mesoporos e não formaram a monocamada na superfície do carvão.

Por termogravimetria e através da análise EDS (SEM), verificou-se que a temperatura e/ou o tempo de calcinação deveriam ser optimizados. A 450 °C não se verifica a combustão total do carvão, pelo que, não se obtiveram esferas ocas dos óxidos metálicos puros.

O vanádio e antimónio funcionam como catalisadores na combustão do carvão, provocando uma diminuição considerável na resistência à oxidação.

A TPD foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes na superfície das esferas de carvão, uma vez que, estas podem promover a ancoragem do catalisador. Contudo, os ensaios não permitiram concluir qual o papel dos grupos funcionais na dispersão do catalisador, pois não existem dados de outros carvões com grupos funcionais diferentes, que permitam tirar conclusões sobre a dispersão.

A desidrogenação oxidativa do propano mostra que os catalisadores preparados, anteriormente utilizados na reacção de amoxidação, são capazes de activar o propano produzindo propileno. Comparando com outros projectos, as selectividades obtidas para o propileno são bastante interessantes. Tal facto, deve-se à adição de antimónio, aumentando a selectividade para o propileno.

O aumento de temperatura reaccional, promove a formação de etileno, devido ao “cracking” do propileno.

## 4.1. Propostas futuras

1. Seria muito interessante a utilização de outras fontes de carbono, provenientes da biomassa.
2. Seria benéfico utilizar distintas relações de impregnação de celulose/ácido fosfórico.
3. É também de extrema importância a optimização do tempo e temperatura de calcinação. Neste sentido, seria proveitosa a realização de um estudo destas variáveis para a determinação das condições óptimas de operação na calcinação do carvão.
4. Utilizar outro valor de dispersão, próximo dos  $4 \text{ g/nm}^2$  de carvão activado.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Figueiredo, J.; Ribeiro, R., *Catálise Heterogênea*, 2ª ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [3] Guerrero-Pérez, M.; Rosas, J.; López-Medina, R.; Bañares, M.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T., "On the Nature of Surface Vanadium Oxide Species on Carbons," 2012.
- [4] Valero-Romero, M.; Cabrera-Molina, A.; Guerrero-Pérez, M.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T., "Carbon materials as template for the preparation of mixed oxides with controlled morphology and porous structure".
- [5] Cavani, F.; Ballarini, N.; Cericola, A., "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?," *Catalysis Today*, pp. 113-131, 2007.
- [6] Cavani, F.; Trifirò, F., "The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins," *Catalysis Today*, pp. 307-313, 1995.
- [7] Creaser, D., Thesis - The role of oxygen in the oxidative dehydrogenation of propane, Waterloo, Ontario, Canada, 1997.
- [8] Jibril B.Y., Al-Zahrani S.M., "Propane oxidative dehydrogenation on Cs-doped Cr-Mo-Al-O catalyst: kinetics and mechanism," *Chemical Engineering Journal*, pp. 59-67, 2004.
- [9] Guerrero-Pérez, M.; Valero Romero M.; Hernández, S.; López Nieto, J.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T., "Lignocellulosic-derived mesoporous materials: An answer to manufacturing non-expensive catalysts useful for the biorefinery processes," *Catalysts Today*, pp. 155-161, 2012.
- [10] Bhasin, M.; McCain, J.; Vora, B.; Imai, T.; Pujadó, P., "Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins," *Applied Catalysts*, pp. 397-419, 2001.
- [11] Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W.E. Teller, E., "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases," *J. Amer. Chem. Soc.*, p. 168, 1940.
- [12] Bedia, J.; Rosas, J. M.; Vera, D.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T., "Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts," n.º 158, 2010.
- [13] Figueiredo, J.; Pereira, M.; Freitas, M.; Órfão, J., "Modification of the surface chemistry of activated carbons," n.º Método de BET, 1999.
- [14] D'Ippolito, S.; Bañares, M.; Garcia Fierro, J.; Pieck, C., "Propane Oxidative Dehydrogenation on V-Sb/ZrO<sub>2</sub> Catalysts," *Catal Lett*, pp. 252-258, 2008.
- [15] P. Eng&Tech, MICROACTIVITY REFERENCE - USER'S MANUAL V8.2, Madrid, Spain.
- [16] Molina, A. C., "Proyecto fin de carrera," Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Málaga, Málaga, Spain, 2012.
- [17] Centi, G., em *New developments in Selective Oxidation II: Proceedings of the Second World Congress and Fourth European Workshop Meeting*, Benalmadena, Spain, Elsevier.
- [18] Guerrero-Pérez, M.; Fierro, J.; Vicente, M.; Bañares, A., "Effect of Sb/V ratio and of Sb+V coverage on the molecular structure and activity of alumina-supported Sb-V-O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile," *Journal of Catalysis*, pp. 339-348, 2002.
- [19] D'Ippolito, S.; Bañares, M.; Garcia Fierro, J.; Pieck, C., "Propane oxidative dehydrogenation on V-Sb/ZrO<sub>2</sub> Catalysts," *Catal Lett*, pp. 252-258, 2008.
- [20] Chiang, H.; Lee, M., "Characterizations and catalytic behaviors of vanadium-antimony

- oxide catalysts in propane ammoxidation," 1997.
- [21] Blasco, T; López Nieto, J. M., "Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts," *Applied Catalysis*, pp. 117-142, 1997.
  - [22] Sevilla, M.; Fuertes, A. B., "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose," n.º 47, 2009.
  - [23] Li, Minmin; Wu, Qingsheng; Wen, Ming; Shi, Jianlin, "A Novel Route for Preparation of Hollow Carbon Nanospheres Without Introducing Template," 2009.
  - [24] Wu, X.; Radovic, L., n.º 44, 2006.
  - [25] Buyevskaya, O.; Bruckner, A.; Kondratenko, E.; Wolf, D.; Baerns, M., "Fundamental and combinatorial approaches in the search for and optimisation of catalytic materials for the oxidative dehydrogenation of propane to propene," 2001.
  - [26] Stelzer, J. B.; Caro, J.; Fait, M., "Oxidative dehydrogenation of propane on TiO<sub>2</sub> supported antimony oxide/vanadia catalysts," *Catalysis Communications*, pp. 1-5, 2005.
  - [27] Chen, K.; Iglesia, E.; Bell, A. T., "Kinetic Isotopic Effects in Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium Oxide Catalysts," *Journal of Catalysis*, pp. 197-203, 2000.
  - [28] Sevilla, M.; Fuertes, A. B., "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose," *Carbon*, pp. 2281-2289, 2009.
  - [29] Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C., "Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass," 2011.

## 6. ANEXOS

### 6.1. Preparação dos Catalisadores



**Figura 29** – Bomba de digestão ácida



**Figura 30** - Estufa J. P. Selecta



**Figura 31** – Esquema do Rotavapor utilizado



**Figura 32** – Forno utilizado na Carbonização e Calcinação



## 6.2. Desidrogenação Oxidativa do Propano

Temperatura °C	Conversão % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Selectividade %						Rendimento % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
500	0,9	60,3	16,6	19,0	0,0	3,5	0,6	0,5
550	1,8	64,2	11,4	19,7	0,8	1,3	2,8	1,2
575	3,5	75,4	2,9	8,1	3,3	0,7	9,6	2,6

**Tabela 14** – Dados da conversão e selectividade da Experiência 1

Temperatura °C	Conversão % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Selectividade %						Rendimento % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
500	0,7	69,8	14,5	10,6	0,0	0,0	0,7	0,5
550	1,2	81,0	6,1	6,1	0,7	1,9	2,5	1,0
575	2,3	76,2	2,9	10,5	2,5	0,7	7,3	1,8

**Tabela 15** - Dados da conversão e selectividade da Experiência 2

Temperatura °C	Conversão % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Selectividade %						Rendimento % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
500	0,0	3,2	45,9	19,0	0,0	35,1	0,0	0,0
550	0,2	79,9	5,1	10,0	0,0	1,5	3,5	0,2
575	0,6	70,2	2,1	19,2	2,3	0,1	6,3	0,4

**Tabela 16** – Dados da conversão e selectividade da Experiência 3

Temperatura °C	Conversão % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Selectividade %						Rendimento % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
500	1,1	88,1	1,5	5,5	0,0	4,8	0,0	1,0
550	1,6	82,5	3,0	9,2	0,4	3,4	1,5	1,4
575	2,6	70,3	3,3	20,0	1,4	1,1	4,0	1,8
600	6,5	69,3	5,0	14,5	3,9	0,5	6,8	4,5

**Tabela 17** – Dados da conversão e selectividade da Experiência 4

Temperatura °C	Conversão % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Selectividade %						Rendimento % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
575	0,6	82,7	3,1	3,9	1,9	2,8	5,7	0,5
600	2,8	68,5	1,9	14,1	4,0	0,9	10,6	2,0

**Tabela 18** – Dados da conversão e selectividade da Experiência 5

Temperatura °C	Conversão % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Selectividade %						Rendimento % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
500	0,8	89,2	1,4	5,6	0,1	3,1	0,7	0,7
550	1,7	83,1	2,5	7,6	1,0	2,4	3,3	1,4
575	4,0	75,9	2,7	8,3	3,3	1,0	8,8	3,0
600	8,9	62,3	4,1	12,0	5,9	0,3	15,4	5,6

**Tabela 19** – Dados da conversão e selectividade da Experiência 6

Temperatura °C	Conversão % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Selectividade %						Rendimento % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
500	0,2	0,0	43,8	35,9	0,0	20,3	0,0	0,0
550	0,8	73,3	7,6	5,0	2,9	2,9	8,4	0,6

**Tabela 20** – Dados da conversão e selectividade da Experiência 9